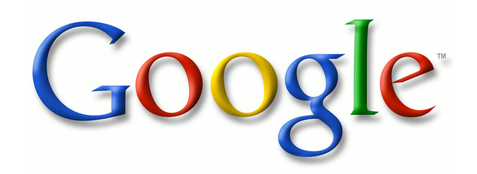
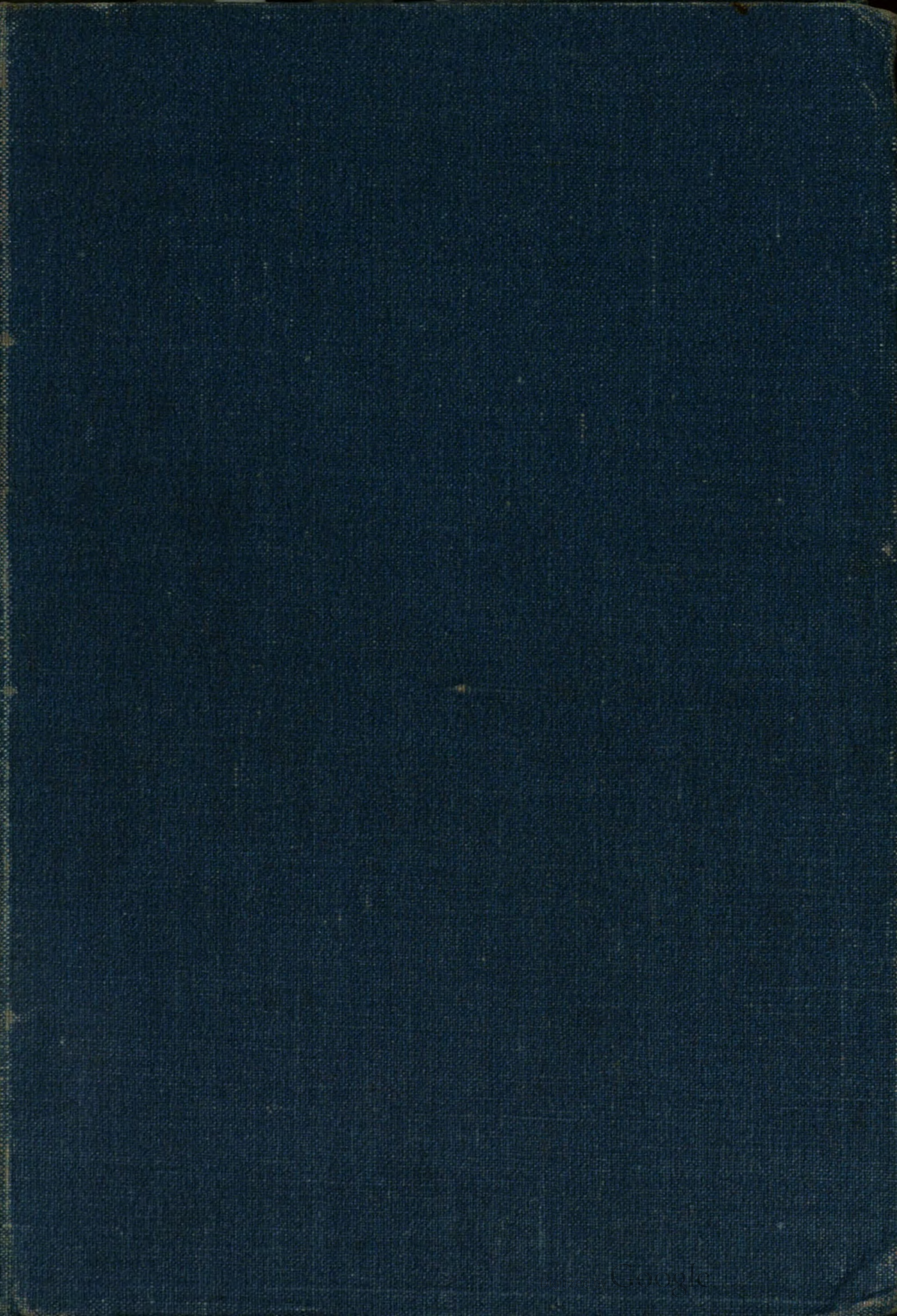
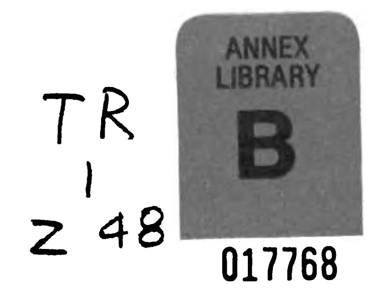
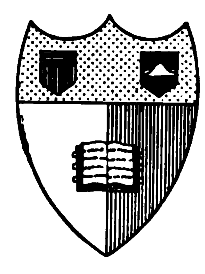

Google




ANNEX
LIBRARY
B
TR
1
Z 48
017768






Digitized by Google


CORNELL UNIVERSITY LIBRARY
3 1924 078 824 616

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

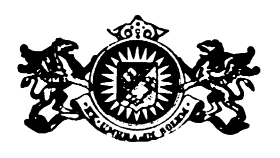
E. Englisch,
Privatdozent an der Techn. Hochschule
zu Stuttgart

und

K. Schaum,
Professor an der Universität
zu Marburg a. L.

BAND II.

Mit vier Tafeln.



Leipzig, 1904.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des II. Bandes.

(März 1904—Januar 1905.)

Originalarbeiten.

Referate.

Emission und Absorption des Lichts. Spektralanalyse. Photometrie.

Seite

Lumineszenz.

Entladungen. Elektrische Wellen.

Radioaktivität. Elektronen.

Photochemie.

Theorie photographischer Vorgänge.

Farbenphotographie.

Anwendungen der Photographie.

Photographische Optik.

Stereoskopie. Photogrammetrie u. a.

Physiologische Optik.

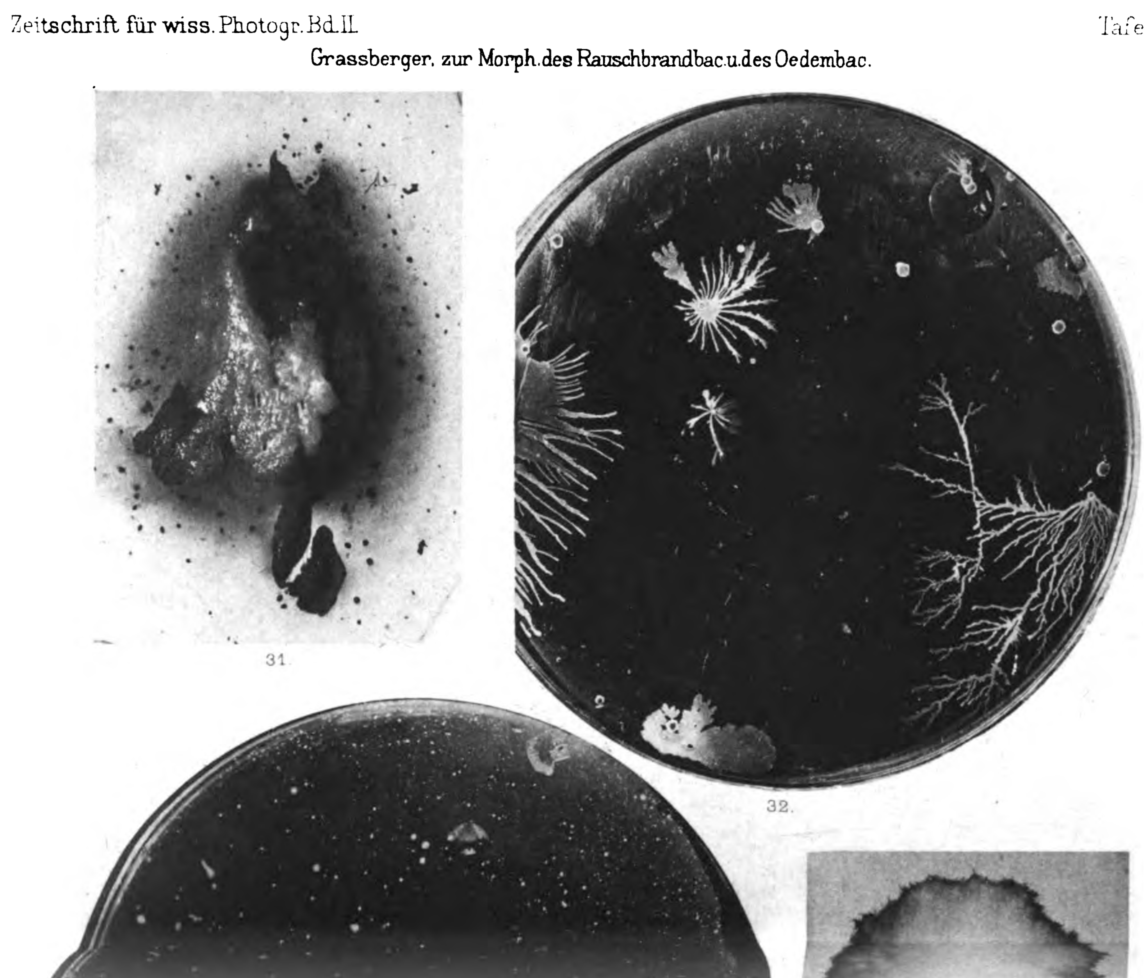
Als Referenten haben an diesem Bande mitgearbeitet die Herren:

Basler (Tübingen),
F. Biske (Zürich),
H. Breyer (Göppingen),
E. Englisch (Stuttgart),
A. Hagenbach (Aachen),
R. Kahn (Frankfurt a. M.),
H. Kauffmann (Stuttgart),
H. Kayser (Bonn),
F. Kirchner (Leipzig),
H. Konen (Bonn),
J. Precht (Hannover),
E. Rasch (Potsdam),
W. von Rüdiger (Charlottenburg),
K. Schaum (Marburg),
M. Seddig (Marburg),
S. E. Sheppard (London),
E. Stenger (Hannover),
J. Zenneck (Straßburg).

Namen- und Sachregister.

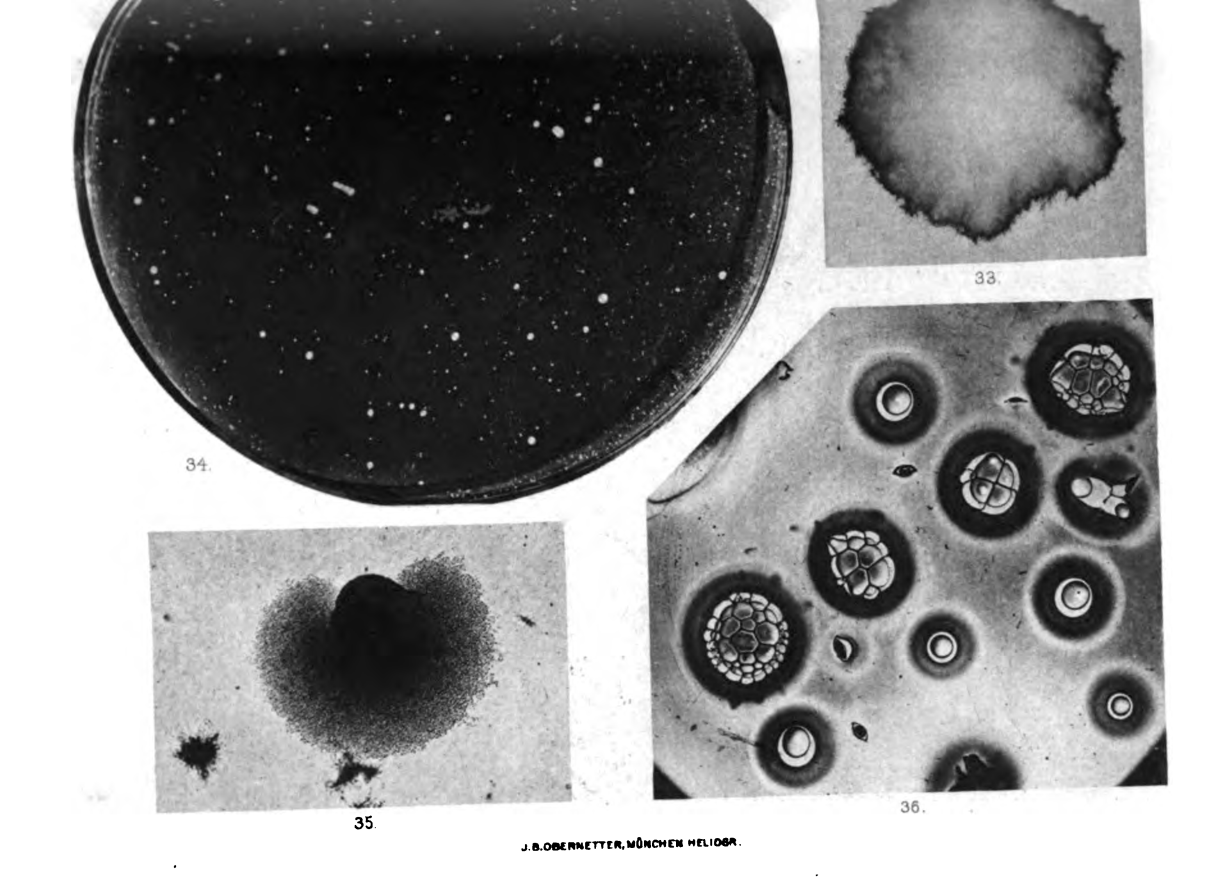
Referate sind durch * hinter der Seitenzahl bezeichnet.

Grassberger, zur Morph. des Rauschbrandbac. u. des Oedembac.



31.

32.



J.B.OBERNETTER, MÜNCHEN HELIOGR.

Grassberger & Hinterberger phot.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 1.

Über besondere Beleuchtungsarten bei wissenschaftlichen Aufnahmen.

Von Universitätslehrer Hugo Hinterberger (Wien).

(Mit 1 Abbildung im Text und 1 Tafel in Heliogravüre.)

Bei allen photographischen Arbeiten ist immer das Wesentlichste die richtige Beleuchtung. Der Landschaftsphotograph wählt für eine bestimmte Aufnahme die günstigste Stunde, wenn es ihm irgend möglich ist, eventuell sogar Jahreszeit, um die beabsichtigte Wirkung zu erzeugen, der Porträtphotograph reguliert sich die Beleuchtung mit seinen Gardinen im Atelier und der Reproduktionsphotograph beleuchtet sein Objekt bald mit direkter Sonne, bald mit diffusem Tageslicht oder mit künstlichen Lichtquellen, unter welchen für seine Zwecke das elektrische Bogenlicht den ersten Rang einnimmt, und hat je nach seinem Spezialfach vorwiegend mit auffallendem oder durchfallendem Licht zu arbeiten. Derjenige aber, welcher sich speziell mit Aufnahmen für wissenschaftliche Zwecke befaßt, wird immer die meisten Variationen der Beleuchtung anwenden müssen, so zwar, daß man fast sagen kann: jede einzelne Arbeit erfordert andere Beleuchtung; denn Serien ganz gleich zu beleuchtender Objekte kommen selten vor. Der „wissenschaftliche" Photograph muß aber mitunter auch ganz besondere Beleuchtungsarten anwenden, mit welchen seine Kollegen vom Porträt-, Landschafts- oder Reproduktionsfach wohl nie zu tun bekommen und zwar nicht blos, wenn er mikrophotographiert. Zwei solche interessante Fälle mögen hier beschrieben werden:

I. Beleuchtung mit schräg durchfallendem Licht bei Aufnahmen von Bakterienkulturen, und II. Kombinierte Beleuchtung mit schräg auffallendem und gerade durchfallenden Licht bei Aufnahme von nur teilweise durchsichtigen Präparaten.



I.

Kulturen von Bakterien in Reagensgläsern bieten immer sehr abwechselungsreiche interessante Bilder. Bald ist eine flockige Masse zu sehen; ähnlich einem chemisch erzeugten Niederschlag (z. B. Bromsilber), bald zeigen sich perlenschnurartig aneinandergereihte Knollen, die von oben nach unten an Größe abnehmen, bald die merkwürdigsten Verästlungen, welche vom Stichkanal aus in den Nährboden eindringen und unter der Lupe sich auch meistens als eine äußerst zarte Perlenschnur darstellen, manchmal ist an der Stelle des Stichkanals ein nach oben geöffneter Trichter zu sehen, mitunter hat die ganze Gelatine- oder Agar-Agarmasse eine diffuse Trübung bekommen oder endlich ist selbe mit verschieden gestalteten Gasblasen durchsetzt u. s. w. Es kann aber auch vorkommen, daß man bei oberflächlicher Betrachtung fast gar nichts sieht. Das ist jener Fall, welcher hier dargestellt werden soll. Eine solche Eprouvette muß nun bei verschieden einfallendem Licht betrachtet werden und hiedurch eruiert werden, bei welchem Lichteinfall überhaupt etwas zu erkennen ist. Am besten eignet sich hierzu eine elektrische Glühlampe mit Augenschutzschirm.

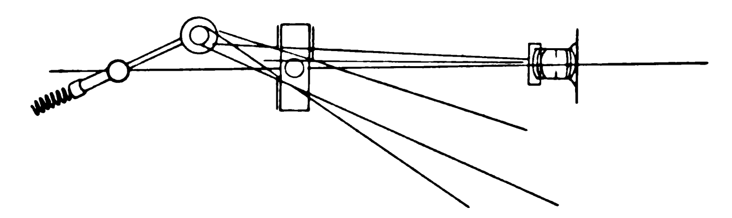
Indem man die Eprouvette vor, seitlich und hinter die Lampe bringt, längs des Schutzschirms verschiebt, in verschiedenen Richtungen gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet, senkt, hebt, neigt und dreht, findet man schließlich die günstigste Richtung des einfallenden Lichtes und gleichzeitig die beste Richtung der optischen Axe des photographischen Apparates. Man wird in den meisten Fällen finden, daß das deutlichste Bild erhalten wird, wenn das Licht von rückwärts einfällt, aber nicht in der Blickrichtung, sondern unter einem bestimmten kleinen Winkel mit derselben.

Die Herstellung dieser Beleuchtung zur Aufnahme ergibt sich aus diesen Beobachtungen von selbst. Welcher Art die Lichtquelle ist, ob Sonnenlicht, diffuses Tageslicht oder irgend eine künstliche Lichtquelle, immer wird man dann die Anordnung so zu treffen haben, daß das Licht schräg von rückwärts einfällt, wobei natürlich Vorsorge getroffen werden muß, daß keinerlei Licht auf die Innenflächen des Camera-Balges fällt, das von da, zerstreut reflektiert, die Platte treffen und einen allgemeinen oder partiellen Schleier verursachen könnte und weiter, daß nicht das Bild der Lichtquelle selbst mit auf der Platte erscheint. Dies könnte die Camera ebenfalls im Innern so stark erhellen, daß Verschleierung der Platte

die Folge wäre und würde außerdem einen starken Lichthof erzeugen.

Bei Kulturen in Reagenzgläsern muß auch beachtet werden, daß selbe sehr starke Reflexe zeigen und daher in Glaskuvetten, die mit Wasser oder Öl gefüllt sind, zur Aufnahme eingetaucht werden müssen, wodurch die Reflexe zum größten Teil zum Verschwinden gebracht werden.

Die Anordnung zur Aufnahme bei Auerlicht wird bei Benutzung des Zeissschen Instrumentariums für Mikrophotographie am besten und einfachsten in der Weise getroffen, wie sie nachstehendes Schema von oben gesehen zeigt.



Die Horizontale entspricht der optischen Axe der photographischen Camera, respektive der optischen Bank des Projektionstisches, die 2 konzentrischen Kreise stellen Zylinder und Glühkörper der Auerlampe vor und das Rechteck die Kuvette mit der eingetauchten Reagenzglaskultur. An der vorderen und hinteren Glasfläche der Kuvette ist je eine rechteckige Blende aus schwarzem Papier angebracht, welche das störende Nebenlicht abzuhalten hat. Die dem Objektiv zugekehrte Blende kann eventuell auch durch einen schmalen Streifen schwarzen Papiers ersetzt werden, da sie, wie aus dem im Schema gezeichneten Strahlengang ersichtlich ist, nur einem schmalen Lichtstreifen den Eintritt in das Objektiv verwehren muß. Wie man sieht, ist die Anordnung eine höchst einfache und das Wesentliche daran die aus der optischen Axe seitlich herausgedrehte Auerlampe und die Abblendungen.

Hat man die Einrichtung so getroffen und die Aufnahme gemacht, so erscheint die Eprouvette im Bild dunkel und die vom Stichkanal aus in den Nährboden einwachsende Kultur hell. Der dunkle Grund erklärt sich daraus, daß die schief durch den Nährboden in der Eprouvette gehenden Lichtstrahlen gar nicht in das Objektiv kommen.

Das Sichtbarwerden und Leuchten der Kultur selbst erkläre ich mir daraus, daß entweder ein Teil der Lichtstrahlen von der

vorderen inneren Seite der Glaswand der Kuvette auf die Kultur zurückreflektiert wird und diese somit auffallendes Licht bekommt oder aber, was mir wahrscheinlicher dünkt, daß die von den Bakterien durchsetzen Nährbodenmassen ein anderes Brechungsvermögen haben und daher die diese passierenden Lichtstrahlen zum Teil gegen das Objektiv hin abgelenkt wurden, und — ebenso wie bei der Schlierenmethode D. A. Toeplers[1]) — nun bis in den photographischen Apparat gelangen, während die anderen Strahlen seitlich am Objektiv vorbeigehen. Ebenso wie Reagenzglaskulturen erscheinen auch Plattenkulturen bei schräg durchfallendem Licht hell auf dunklem Grund. Da hier eine von vorn reflektierende Fläche fehlt, kann man für diesen Fall als Erklärung nur die Ablenkung der Lichtstrahlen in der Kultur als Grund ansehen.

Die beiliegende Heliogravure (aus Grassbergers: „Morphologie des Rauschbrandbacillus und des Oedembacillus“) zeigt in Abbildung 32 und 34 2 in solcher Weise photographierte Kulturen in Petrischalen.

II.

Hat man Objekte zu photographieren, welche im Innern undurchsichtig sind und an den Rändern zarte Haare, Wimpern, Fäden, eine feine Körnung oder dergl. besitzen, dann empfiehlt sich eine kombinierte Beleuchtung. Man weiß aus Erfahrung, daß alle zarten Objekte am deutlichsten im durchfallenden Lichte hervortreten und zwar dunkel auf hellem Grund (Einteilung von Glasmaßstäbchen, einzelne Vogelfedern, fast alle mikroskopischen Präparate) und nimmt daher derartige Objekte auch in durchfallendem Licht auf. Undurchsichtige Teile müssen dagegen von vorn beleuchtet werden. Um also die oben bezeichneten Objekte befriedigend aufzunehmen, muß man so vorgehen, wie wenn man ein mikroskopisches Präparat oder eine photographische Platte photographieren wollte, das Objekt daher z. B. mit Kondensor von rückwärts durchleuchten; gleichzeitig aber auch einen intensiven Lichtkegel schräg von vorn auf dasselbe reflektieren — etwa mit Hilfe eines Beleuchtungsspiegels in Kugelgelenk. — So sind auf der erwähnten Tafel No. 31 u. 33 dargestellt, 35 u. 36 dagegen sind Aufnahmen bei blos durchfallendem Licht.

Man kann somit an dieser Tafel, welche in 6 Bildern Kulturen

1) Siehe: Ottomar Volkmer, Die photographische Aufnahme von Unsichtbarem, S. 6 u. 7.

von Bazillen zeigt, welche zu je 2 mit verschiedenen Beleuchtungsmethoden aufgenommen werden mußten, sehen, wie wichtig es ist, für jedes Objekt die entsprechendste Beleuchtungstechnik zu wählen und wie selbst scheinbar gleichartige Objekte die verschiedenste Bearbeitung verlangen, um im Bild das Charakteristische deutlich zu zeigen.

(Eingegangen am 12. November 1903.)

Die chemischen Reaktionen im Hydrochinon-Entwickler.

Von C. E. K. Mees und S. E. Sheppard.

(Aus dem Englischen übersetzt von M. Seddig, Marburg a. L.)

In den letzten Jahren haben Andresen, Bogisch und andere durch ihre Arbeiten über den Entwicklungprozeß mit organischen Reduktionsmitteln dargetan, daß die Sulfit- und Alkalizusätze einen direkten und bisher nicht vermuteten Anteil an der Reaktion haben. So hat Herr Andresen gezeigt, daß das Sulfit sich direkt am Reduktionsprozeß beteiligt.[1]) Er erhielt aus den Produkten von langer und kräftiger Entwicklung mit Hydrochinon, einen chinonähnlichen Körper, welcher auch Schwefel enthielt und den er für eine Chinonsulfosäure ansah. Nach ihm geht die Entwicklung in folgender Weise vonstatten:

$$4\,AgBr + C_6H_4(ONa)_2 + Na_2SO_3 = 4\,Ag + 4\,NaBr + C_6H_3O_2 . SO_3H$$

oder, wenn wir mit Friedländer diese Gleichung der Ionentheorie gemäß schreiben:

$$4\overset{+}{\mathrm{Ag}} + \mathrm{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}\overset{-}{\mathrm{O}}\ \ \overset{+}{\mathrm{Na}}\\ \overset{-}{\mathrm{O}}\ \ \overset{+}{\mathrm{Na}}\end{matrix}\right. + 2\,\overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{--}{\mathrm{SO_3}} = 4\,\mathrm{Ag} + \mathrm{C_6H_3}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{O}\\ |\\ \mathrm{O}\\ \overset{-}{\mathrm{SO_3}}\overset{+}{\mathrm{Na}}\end{matrix}\right. + 4\overset{+}{\mathrm{Na}}.$$

Um zu prüfen, ob Hydrochinonentwickler bei Abwesenheit von Sulfit umkehrbar sei, belichtete Friedländer[2]) Platten in einem Scheinerschen Sensitometer und entwickelte sie in einem Hydrochinonpottascheentwickler mit und ohne Zugabe von Chinon. Er

1) Andresen, Phot. Corr. 1900. p. 197; s. auch Eders Handbuch III. p. 313.
2) Friedländer, Phot. Corr. 1902. p. 252.

fand, daß der Entwickler mit Chinonzusatz mindestens ebenso schnell entwickelte als derjenige ohne Chinon, und daß Chinon mit Pottasche unter Bildung von Hydrochinon in Reaktion trat, wie es bereits von Bogisch gefunden war.[1])

Die folgenden Versuche bestätigen dieses vollkommen und geben zu gleicher Zeit Aufschluß über die Reaktion.

I. Die Entwicklung mit Hydrochinon ist eine umkehrbare Reaktion.

Eine $^1/_5$-Normalbromkaliumlösung wurde bei 20° C durch anhaltendes Schütteln mit Chinon gesättigt; hiervon wurden 25 cm genommen und zwei Platten von gemessener Dichte hineingebracht. Ihre Dichtigkeiten waren von der Entwicklung 1,64 und 1,52 (nach Hurter und Driffield). Nach 24 Stunden wurden sie untersucht. Fixiert und ausgewaschen zeigten sie sich vollkommen durchsichtig, nur war die Gelatine tiefrot gefärbt. Silberpartikelchen waren unter dem Mikroskop nicht zu finden. Die Lösung hatte das Silber vollkommen gebleicht und zeigte ebenfalls eine tiefrote Farbe, jedoch keinen Chinongeruch mehr. Dies führt auf folgende Gleichung:

$$2\,Ag + 2\,\overset{-}{Br} + 2\,\overset{+}{K} + C_6H_4O_2 \rightleftarrows 2\,AgBr + C_6H_4\begin{cases}\overset{-\,+}{OK}\\ \overset{-\,+}{OK}\end{cases}.$$

Während dieser Zeit wird die Hydrochinonpottaschelösung durch die Luft oxydiert, woraus sich die rotbraune Färbung erklärte.

II. Freie Pottasche, resp. freie Hydroxylionen zerstören das Gleichgewicht in I vollkommen.

Friedländers Versuch wurde in folgender Weise wiederholt und dazu ein Entwickler benutzt von der Zusammensetzung:

1,1 g	$C_6H_4(OH)_2$
2,5 g	KOH
1,0 ccm	2n-KBr
100 ccm	H_2O.

Zwei Platten wurden dann in einem Hurter-Sensitometer gleichzeitig belichtet und in den Lösungen *A* und *B* entwickelt:

A. 50 ccm Lösung + 25 ccm H_2O

B. 50 ccm Lösung + 25 ccm gesättigter Chinonlösung.

Die Entwicklung ging sehr rapide vonstatten, und beide Bilder erschienen fast augenblicklich. Nach drei Minuten wurden die Platten

1) Bogisch, Phot. Corr. 1902.

fixiert und gewaschen; bei der Messung ihrer Dichtigkeiten, die nur einen geringen Unterschied aufwiesen, zeigte sich die mit dem Chinonzusatz entwickelte als die etwas dichtere. Beide waren stark gefärbt. KOH-Zusatz zu gesättigter Chinonlösung macht diese rotbraun, nimmt ihr den Chinongeruch und bewirkt energische Entwicklung (vgl. Friedländer und Bogisch, l. c.). Diese Reaktion wurde genauer untersucht, da es als möglich erschien, daß die Pottasche durch das Chinon in ein Kaliumperoxyd verwandelt worden sei. Um dies zu prüfen, wurde KOH gesättigter Chinonlösung hinzugefügt und danach eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Nach dem Schütteln mit Äther jedoch verdeckte die rotbraune Färbung das Resultat. Um eine besser kontrollierbare Reaktion zu erhalten und um weniger vom atmosphärischen Sauerstoff beeinflußt zu werden, wurde angesäuerte Chinonlösung überschüssigem K_2CO_3 zugefügt; nach Aufhören der CO_2-Entwicklung reagierte dann das KOH mit dem Chinon wie zuvor. Nach Zugießen angesäuerten Bichromats und Ausziehen mit Äther wurde ein tiefblauer Ätherextrakt erhalten, der die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bewies, was auch anderweitig festgestellt wurde. Der Äther war einer vollen Flasche entnommen und zuvor auf Peroxyd geprüft.

Hydrochinon ließ sich mit Äther ausziehen, indem die Reaktion zwischen KOH, resp. den OH-Ionen jedenfalls nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\overset{-}{OH}\\ \overset{-}{OH}\end{matrix}\ \begin{matrix}\overset{+}{K}\\ \overset{+}{K}\end{matrix} \rightleftarrows C_6H_4\left<\begin{matrix}\overset{-}{O}\\ \overset{-}{O}\end{matrix}\right.\ \begin{matrix}\overset{+}{K}\\ \overset{+}{K}\end{matrix} + H_2O_2 .$$

Das hierdurch ausgedrückte Gleichgewicht wird durch den atmosphärischen Sauerstoff gestört.

III. Das Gleichgewicht im Entwickler wird durch Sulfit zerstört.

Die Rolle, die das Sulfit spielt, war vorhin bereits angegeben. Es zeigte sich, daß beim Hinzufügen von neutraler Na_2SO_3-Lösung zu Chinonlösung eine Reaktion stattfindet, bei der eine grüngelbe Farbe entsteht, welche bei überschüssigem Sulfit nach und nach verschwindet. Es scheint dies herzurühren von der dabei eintretenden Bildung von Chinhydron. Die so entstandene Lösung hat Entwicklungsvermögen.

Wenn Na_2SO_3 und KOH zusammen dem Chinon hinzugefügt werden, so wird die Lösung farblos, verliert rasch allen Chinongeruch



und entwickelt kräftig. Um diese Reaktion genauer zu untersuchen, wurde Chinon und Na_2SO_3, nachdem es möglichst von allem Sulfat befreit war, gemischt. Beim Ausziehen mit Äther wurde Hydrochinon erhalten und erkannt. Die wässerige Lösung gab keinen Niederschlag mit $BaCl_2$ (verglichen mit einer Kontrollösung), jedoch war Dithionsäure darin nachweisbar. *Die Reaktion von Sulfit auf Chinon besteht also darin, daß das Chinon zu Hydrochinon reduziert wird, während das Sulfit sich zu* ***Dithionat*** *oxydiert,* und zwar wahrscheinlich in folgender Weise:

$$C_6H_4O_2 + 2\overset{=}{SO_3} + 4\overset{+}{Na} = C_6H_4\begin{cases}\overset{-}{O} & \overset{+}{Na} \\ \underset{-}{O} & \overset{+}{Na}\end{cases} + \overset{=}{S_2O_6} + 2\overset{+}{Na}.$$

Ob diese Reaktion umkehrbar ist, konnten wir noch nicht bestimmen.[1])

Die Bildung von Dithionat auf solche Weise ist analog manchen anderen Oxydationen von schwefliger Säure. So gibt Carpenter,[2]) der die Oxydation von schwefliger Säure durch Metalloxyde untersuchte, folgende Tabelle:

Oxyd	% Dithionat	% Sulfat
Eisen	96,0	nicht beobachtet
Mangan	95,0	25
Kobalt	36,0	64
Nickel	—	100

Für Chinon haben wir die Reaktion nicht quantitativ verfolgt; es scheint jedoch nur äußerst wenig Sulfat gebildet zu werden. In ähnlicher Weise fand Basset,[3]) daß bei der Reduktion von Chromaten durch SO_2 die schweflige Säure zu Dithionsäure oxydiert war.

Hiernach gewinnt es den Anschein, daß Andresens Ansicht über die Sulfitreaktion, welche gegeben wäre durch die Reaktionsgleichung:

$$C_6H_4O_2 + Na_2SO_3 = C_6H_3\begin{cases}ONa \\ ONa \\ SO_3H\end{cases}.$$

unrichtig ist. Ringsubstitution der SO_3H-Gruppe in den Benzolkern

1) K. Schaum erhielt keine befriedigenden Resultate für die Oxydationspotentiale der Mischungen von Sulfit und Sulfat. Zeitschr. f. Elektrochem. 1901. p. 483; 1903. p. 406. Messungen des Potentials von Sulfit-Dithionatzellen würden von Interesse sein.

2) J. C. S. Trans. **81.** I. 1902; ebenfalls in J. Meyer Ber. 1901. **34.** p. 3606.

3) J. C. S. Trans. 1903. June.

ist für gewöhnlich immer nur bei hoher Temperatur und unter Anwendung konzentrierter Schwefelsäure zu erhalten.

Diese beiden Chinonreaktionen sind von großer Tragweite für die folgenden drei Punkte, welche sind:

1. Der Prozeß der organischen Entwicklung.
2. Die Autoxydation von Phenolaten.
3. Die konservierende und der Färbung vorbeugende Wirkung des Sulfits.

1. Entwicklung mit organischen Reduktionsmitteln.

Die Wirkung von Alkali resp. OH-Ionen besteht wesentlich darin, die sehr stark dissozierten Salze des organischen Entwicklers zu bilden und so die Konzentration der reduzierend wirkenden Ionen zu vermehren. Weiter jedoch ist es jetzt ersichtlich, daß die Gegenwart von OH-Ionen die Umkehrbarkeit der Entwicklung für Hydrochinon vollkommen aufhebt. Daß dies wahrscheinlich auch für andere organische Entwickler gilt, folgt aus folgender Beobachtung: E. Diepolder[1]) fand, daß beim Oxydieren von o-Aminophenol mit Ferricyankalium eine Mischung gebildet wird von Triphendioxazin und 3-Oxybenzolazoxindon:

$$C_6H_4{<}{}^{O}_{N}{\geqslant}C_6H_4O\,.\,OH$$

(welches das Tautomere von Phenoxazin-2,3-chinon ist). Bei Behandlung mit KOH wurde o-Aminophenol und Dioxychinon gebildet, zweifelsohne durch Reaktionen analog der Reduktion von Chinon. Man könnte denken, daß das gebildete Alkaliperoxyd ebenso wie das zurückgebildete Reduktionsmittel an der Entwicklung teilnimmt, seit durch Le Roy[2]) und Andresen[3]) gezeigt wurde, daß alkalisches H_2O_2 wie ein Entwickler wirkt; doch dies würde wahrscheinlich durch die Gegenwart von Sulfit verhindert sein, welches rasch durch das Peroxyd oxydiert würde.

Die aufeinanderfolgenden Reaktionen machen die Bestimmung „des absoluten Reduktionsvermögens" von organischen Reduktionsmitteln sehr schwierig; weiterhin ist die Bestimmung des Mecha-

1) Chem. Ber. 1902. **35.** S. 2816—2822.
2) Bull. Soc. Franc. Phot. Corr. 1894. 23.
3) Andresen, Phot. Corr. **36.** p. 260.

nismus und der Geschwindigkeitsfunktion verwickelt, da die Geschwindigkeit der primären typischen Reaktion:

$$\text{a)}\qquad 2\overset{+}{\mathrm{Ag}} + \mathrm{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}\bar{\mathrm{O}} & \overset{+}{\mathrm{Na}}\\ \bar{\mathrm{O}} & \overset{+}{\mathrm{Na}}\end{matrix}\right. \rightleftarrows 2\,\mathrm{Ag} + \mathrm{C_6H_4O_2} + 2\overset{+}{\mathrm{Na}}$$

beeinflußt wird durch folgende Reaktionen:[1])

$$\text{b)}\qquad \mathrm{C_6H_4O_2} + 2\,\overline{\mathrm{O}}\mathrm{H} = \mathrm{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}\bar{\mathrm{O}}\\ \bar{\mathrm{O}}\end{matrix}\right. + \mathrm{H_2O_2}$$

$$\text{c)}\qquad \mathrm{C_6H_4O_2} + 2\,\overline{\overline{\mathrm{SO_3}}} = \mathrm{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}\bar{\mathrm{O}}\\ \bar{\mathrm{O}}\end{matrix}\right. + \overline{\mathrm{S_2}}\overline{\mathrm{O_6}},$$

falls diese nicht mit einer, im Verhältnis zu a) unendlich großen Geschwindigkeit vor sich gehen.

Eine allgemeine Theorie der organischen Entwicklung ist gegenwärtig unmöglich, da die Oxydationsprodukte nur in wenigen Fällen bekannt sind. In dieser Hinsicht sind die Arbeiten von Diepolder (s. oben), und weiter die von Bamberger und K. Auwers[2]) über Pseudochinone und Imidopseudochinone von Interesse.

2. Autoxydation.

In manchen Fällen der Autoxydation von Alkaliphenolaten an der Luft wurde Peroxyd gefunden, welches direkter Sauerstoffaddierung zugeschrieben wurde.

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß manchmal durch die Zwischenreaktion des ursprünglichen Oxydationsproduktes mit den OH-Ionen das Peroxyd gebildet wird, wie beim Chinon.

3. Die konservierende etc. Wirkung des Sulfits.

Na_2SO_3 und andere Sulfite werden den organischen Entwicklern meist zugefügt, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern und das Färben der Platten während der Entwicklung zu vermeiden. Dies wurde bislang einer vorzugsweisen Oxydation des Sulfits zu Sulfat zugeschrieben; angesichts vorliegender Arbeit scheint es jedoch wahrscheinlich, daß das Sulfit den reduzierenden Körper zurückbildet, während es selbst zu Dithionat oxydiert wird. Es werden

1) V. G. Walker, Velocity of graded reactions. Proc. Roy. Soc. Edin. 1897.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900 u. ff.

Körper von einer chinoiden Struktur, die während des Entwickelns gebildet wurden und die höchst wahrscheinlich die Ursachen für die Färbung sind,[1]) reduziert werden und so die Färbung verhütet.

Zusammenfassung:

1. Es ist gezeigt worden, daß Chinon mit Alkali und Sulfit in Reaktion tritt, indem es zu Hydrochinon reduziert wird, gemäß folgender Gleichungen:

$$C_6H_4O_2 + 2\bar{O}H = C_6H_4 \langle {\bar{O} \atop \bar{O}} + H_2O_2$$

$$C_6H_4O_2 + 2\bar{S}\bar{O}_3 = C_6H_4 \langle {\bar{O} \atop \bar{O}} + \bar{S}_2\bar{O}_6$$

indem Peroxyd resp. Dithionat gebildet werden.

2. Die Rolle des Alkali und Sulfits in organischen Entwicklern ist von diesem Standpunkte aus erörtert.

3. Die Selbstoxydation der Alkaliphenolate wurde untersucht.

4. Die Wirkung des Sulfits als konservierendes Mittel, welches zugleich die Färbung verhindert, wurde untersucht.

Zum Schluß ist es unsere angenehme Pflicht, Herrn Prof. Sir William Ramsay, F. R. S., unsern besten Dank für seine freundliche Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit auszudrücken.

Chemical Department, University College, London.

(Eingegangen am 17. Dezember 1903.)

Über die Konstitution der reduzierenden Substanzen, die das latente Bild ohne Alkali entwickeln können.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die Eigenschaft, die gewisse reduzierende Substanzen besitzen, die Entwicklung des latenten Bildes bei Abwesenheit von Alkali, nur bei Gegenwart von Natriumsulfit zu gestatten, ist erst in einer kleinen Zahl von Fällen beobachtet worden. Ebenso ist die Be-

1) S. auch H. Kauffmann, diese Zeitschr. **1.** Heft 2.

ziehung, die zwischen dieser Eigenschaft und der Konstitution der Körper, die sie besitzen, bisher noch nicht in einer genügend bestimmten Form ausgedrückt worden.

In einer ersten Studie,[1]) die etwa vor zehn Jahren veröffentlicht wurde, glaubten wir vorläufig schließen zu dürfen, daß die einzigen Körper, die fähig sind, ohne Alkali zu entwickeln, solche seien, die zweimal die entwickelnde Funktion enthielten. Wir haben seitdem erkannt, daß gewisse Substanzen, die diese Funktion nur einmal enthalten, auch dieselbe Eigenschaft zeigen können.

In dieser Studie haben wir uns vorgenommen, unsere ersten Resultate zu vervollständigen, indem wir einerseits untersuchten, welches die verschiedenen Substanzen sind, die in einfacher Natriumsulfitlösung entwickeln können und andererseits die Bedingungen prüften, die die entwickelnde Funktion erfüllen muß.

Wir haben zuerst die Substanzen untersucht, die nur einmal die entwickelnde Funktion enthalten. Man weiß, daß diese Funktion in ein und demselben aromatischen Kern von der Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen, zwei Amido- oder einer Hydroxyl- und einer Amidogruppe abhängt, die in der Para- oder Orthostellung substituiert sind.[2])

Wenn die entwickelnde Funktion nur aus Hydroxylen besteht, so scheint die entwickelnde Substanz nur bei Gegenwart von Alkali zu wirken. Das ist der Fall beim Hydrochinon und beim Brenzkatechin. Es ist aber nicht so bei Körpern, deren entwickelnde Funktion eine oder zwei Amidogruppen einschließt.

So können:

Paramidophenol
Orthoamidophenol,
Paraphenylendiamin,
Orthophenylendiamin und
Ortholuylendiamin

das latente Bild entwickeln, wenn sie in Wasser unter Zufügung von Natriumsulfit gelöst sind.

Wenn die eine oder beide Amidogruppen durch Alkalireste substituiert werden, so scheint die entwickelnde Eigenschaft fortzubestehen.

---

1) A. u. L. Lumière, Bulletin de la Société française de photographie 1893.

2) A. u. L. Lumière, Bulletin de la Société française de photographie 1892. — Andresen, Phot. Corr. 1892.



So können:

das Methylparamidophenol (Metol) und
das Dimethylparaphenylendiamin

ohne Zusatz von Alkali entwickeln.

Dagegen wird die entwickelnde Energie bedeutend abgeschwächt, wenn die Amidogruppe durch einen Säurerest substituiert wird wie beim Glycin:

Oxyphenylglycin $C_6H_4<{OH \atop NH.CH_2.COOH}$.

Wenn die reduzierenden Verbindungen zweimal die entwickelnde Funktion enthalten und diese Funktion ausschließlich von Phenylhydroxylen gebildet wird, so steht fest, daß diese Substanzen das latente Bild ohne Alkali entwickeln können, aber das Bild erscheint viel zu langsam, als daß dieser Modus der Entwicklung praktisch verwendet werden könnte.

Das ist der Fall bei dem Pyrogallol und dem Oxyhydrochinon. Diese Substanzen haben in der Lösung mit Natriumsulfit eine sehr viel schwächere entwickelnde Kraft als die Verbindungen, die nur einmal die entwickelnde Funktion, aber mit einer Amidogruppe, enthalten.

Wenn substituierte Amidogruppen gleichzeitig mit den Hydroxylen in einer reduzierenden Verbindung sind, die zweimal die entwickelnde Funktion enthalten, so erscheint die ohne Alkali entwickelnde Eigenschaft erheblich größer, als wenn nur eine entwickelnde Funktion vorhanden ist.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören:

Diamidophenol (ortho, para) — OH, NH_2, NH_2

Diamidoresorcin (ortho, para) — OH, NH_2, OH, NH_2

Triamidophenol
(Durch Reduktion der Pikrinsäure entstanden.) — OH, NH_2, NH_2, NH_2

Diese Verbindungen werden angewendet als Chlorhydrate, aber wenn sie mit Natriumsulfit zusammentreffen, so wird die Base in Freiheit gesetzt unter Bildung von Chlornatrium und Natriumbisulfit.

Es ist also wohl die Base, die wirksam ist wie in dem Falle der Entwickler, die nur einmal die entwickelnde Funktion enthalten. Ihre reduzierende Kraft ist stark genug, daß sie in Lösung mit alkalischen Sulfiten praktisch angewendet werden können. Die Vermehrung der Zahl der Amidogruppen in ein und demselben Kern scheint die ohne Alkali entwickelnde Eigenschaft zu erhöhen. So hat das Triamidophenol (erhalten durch Reduktion der Pikrinsäure) eine viel energischere reduzierende Kraft als das Diamidophenol. Diese entwickelnden Eigenschaften können indessen nicht praktisch verwendet werden, weil das Oxydationsprodukt, das bei der Entwicklung entsteht, eine umgekehrte Reaktion wie die der Entwicklung zu erzeugen strebt.

Wir haben gefunden, daß nicht allein die Substanzen, die zweimal die entwickelnde Funktion mit Amidogruppen enthalten, sondern auch andere Verbindungen zur Entwicklung des latenten Bildes ohne Alkali praktisch verwendet werden können. Das sind die Verbindungen der Entwickler von saurem Charakter, mit den Entwicklern von basischem Charakter, wovon das Metochinon (eine Verbindung von Methylparamidophenol mit Hydrochinon) ein Repräsentant ist.

Wir haben untersucht, welche Bedingungen die beiden Glieder der Verbindung erfüllen müssen, damit diese die Eigenschaft besitze, praktisch ohne Alkali zu entwickeln.

Die verschiedenen Fälle, die eintreten können, sind folgende:

1. Verbindung eines Entwicklers von Phenolcharakter mit einer nicht entwickelnden basischen Substanz.

2. Verbindung eines Entwicklers von Amincharakter mit einem nicht entwickelnden Körper vom Charakter des Phenols.

3. Verbindung eines Entwicklers von Phenolcharakter mit einem solchen von Amincharakter.

Aus der ersten Klasse von Substanzen haben wir experimentiert mit den Verbindungen des Hydrochinons mit verschiedenen aromatischen Basen, besonders Anilin, Toluidin und Chinolin und haben festgestellt, daß keine dieser Verbindungen ohne Alkali entwickeln kann.

Wenn in diesen Verbindungen das Hydrochinon durch andere Phenolentwickler ersetzt wird, wie Brenzkatechin oder Pyrogallol, die einmal oder zweimal die entwickelnde Funktion enthalten, so wirken die so erhaltenen Produkte nicht in einfacher Lösung von Natriumsulfit.

Aus der zweiten Klasse von Substanzen haben wir geprüft, wie sich eine Serie von Verbindungen von Paraphenylendiamin mit verschiedenen Verbindungen von Phenolcharakter verhält, die nicht entwickeln wie Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin, Verbindungen, deren Darstellung wir schon früher angegeben haben.[1])

Alle diese Substanzen entwickeln langsam das latente Bild in Abwesenheit von Alkali, aber diese Eigenschaft kann praktisch nicht verwendet werden.

Alle Verbindungen der dritten Klasse, d. h. die eines Entwicklers von Phenolcharakter mit einem Entwickler von Amincharakter, soweit wir solche untersucht haben, funktionieren ohne Alkali und wenn sie genügend löslich sind in den Lösungen der alkalischen Sulfite, so können sie praktisch angewendet werden.

Zu diesen gehören die Verbindungen von Paraphenylendiamin mit Hydrochinon (Hydramin) und mit Brenzkatechin, aber ihre geringe Löslichkeit in den Lösungen der alkalischen Sulfite verhindert ihre praktische Anwendbarkeit. Man kann in der Tat mit diesen Substanzen nur sehr verdünnte Lösungen von einer schwachen entwickelten Kraft herstellen.

Die Verbindung des Methylparamidophenols mit dem Hydrochinon (Metochinon), die leichter löslich ist als die vorhergehenden, gestattet einen Entwickler von energisch reduzierender Kraft zusammenzusetzen, durch einfaches Auflösen in Wasser und Zusatz eines alkalischen Sulfits. Die entwickelnde Kraft dieser Entwickler erscheint schwächer als diejenige der Substanzen, die zweimal die entwickelnde Funktion enthalten wie das Diamidophenol. Dagegen kann man ihre entwickelnde Kraft erhöhen durch den Zusatz von Alkalikarbonaten, selbst Ätzalkalien und kann diese Eigenschaft praktisch ausnutzen, was nicht der Fall ist mit den Entwicklern einer dem Diamidophenol analogen Konstitution.

Schlußfolgerungen.

Die vorstehende Studie gestattet folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Damit eine Substanz das latente Bild ohne Zusatz von Alkali in Gegenwart eines alkalischen Sulfits entwickeln könne, genügt es, daß sie eine einzige entwickelnde Funktion enthalte, wenn dieselbe eine Amidogruppe enthält. Diese kann substituiert werden oder nicht,

1) Sur la salification des groupes de la fonction développatrice par les amines et les phénols. Bulletin de la Société française de photographie 1899. p. 31.



vorausgesetzt, daß die Substitution nicht ihren basischen Charakter zerstört.

Es ist Bedingung, daß die Substanz in Natriumsulfit genügend löslich ist.

2. Wenn die Substanz nur einmal die entwickelnde Funktion oder auch wenn sie dieselbe zweimal enthält, aber ohne Amidogruppe, so ist die entwickelnde Eigenschaft ohne Alkali besonders im letzteren Falle zu schwach, um praktisch verwendet zu werden.

3. Die reduzierende Kraft findet sich bedeutend verstärkt in dem Falle, wo die entwickelnde Funktion zweimal vorhanden ist, wenn diese zwei Amidogruppen enthält. Dann kann der Entwickler ohne Alkali *praktisch* verwendet werden.

4. Die reduzierende Kraft wird sich gleichfalls erhöhen, wenn auch schwächer als in dem vorhergehenden Fall, wenn die basische Funktion des Entwicklers durch die Hydroxyle eine Verbindung von phenolartigem Charakter, die selbstentwickelnde Eigenschaften hat, in eine salzartige Verbindung übergeführt wird. Der Entwickler ist dann gleichfalls ohne Alkali *praktisch* verwendbar.

5. Die salzartigen Verbindungen der basischen Funktionen eines Entwicklers mit hydroxylierten Phenolen, die keine entwickelnden Eigenschaften besitzen oder auch von hydroxylierten Phenolen mit aromatischen Aminen, die keine entwickelnde Funktion enthalten, liefern in keinem Falle Verbindungen, die ohne Zusatz von Alkali praktisch als Entwickler verwendet werden können.

(Eingegangen am 20. Januar 1904.)

Über die Zusammensetzung der durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie der Einwirkung des Lichtes auf mit Metallchromaten vermischte Gelatine.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

(Aus dem Französischen übersetzt von R. Kahn-Münster.)

Erste Mitteilung.

Zusammensetzung der durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine.

Fügt man Chromalaun zu einer wässrigen Auflösung von Gelatine, so bewirkt derselbe bekanntlich eine tiefgehende Änderung der



Eigenschaften der Gelatine. Die mit angemessenen Mengen Alaun [1]) einmal zum Erstarren gebrachte Lösung kann nicht mehr durch Erhitzen mit Wasser in Lösung gebracht werden, und die Gelatine bleibt in siedendem Wasser unlöslich.

Dieselbe Erscheinung des Unlöslichwerdens beobachtet man an Gelatineblättern, die genügende Zeit in Chromalaunlösung untergetaucht waren. Diese Eigenschaft scheint eine bemerkenswerte Analogie zu der Eigenschaft der Haut vorzustellen, unter dem Einfluß von Chromalaun bei dem Verfahren der Chromgerbung unverweslich zu werden.

Die Arbeiten von Procter und Griffiths [2]) und die von Krutwig und Valimier [3]) haben die Aufstellung verschiedener Hypothesen über die Zusammensetzung der gegerbten Haut erlaubt; aber bis jetzt weiss man nicht, in Folge welcher bestimmten Reaktionen die Salze des Chromsesquioxyds die Gelatine unlöslich machen können.

Das liegt in der Natur dieser komplexen Reaktionen begründet, die wir im ersten Teile der vorliegenden Studie aufzuklären versuchten.

Wir haben uns vorgenommen, folgende Probleme zu lösen:

1. Feststellung der Zusammensetzung des Chromsesquioxyds, welches die Gelatine unlöslich zu machen vermag. Welches ist, auf eine bestimmte Gewichtsmenge Gelatine berechnet, die geringste Menge Chrom in verschiedener Form, welche das Überführen in die unlösliche Modifikation noch zuläßt, und welche ist die größte Quantität, die noch fixiert werden kann? Sind diese Quantitäten von dem Konzentrationsgrad der Gelatinelösung abhängig?

2. Untersuchungen, in welchem Zustand sich das Chrom mit der Gelatine verbunden findet, und ob die Säure des Chromsalzes in der unlöslich gemachten Gelatine sich vorfindet. Feststellung der Gewichtsmengen Gelatine und Chrom in der unlöslich gemachten Gelatine unter verschiedenen Bedingungen.

3. Studien der Eigenschaften der chromierten Gelatine und Ableitung der besten Bedingungen der Unlöslichmachung, sowie der Hypothesen, welche man über die Konstitution der chromierten Gelatine aufstellen kann.

---

1) Mitteilung bestimmt für die 11. Session der Union internationale de Lausanne.

2) Journ. Soc. Chem. Ind. (1900), p. 223.

3) Revue universelle des mines, de la métallurgie, des traveaux publics, des sciences et des arts 148 (1899), p. 23. — Vergl. auch »La Tannerie« von L. Meunier und C. Vaney (Herausgeber: Gauthier-Villars).

Wir werden die verschiedenen Unterabteilungen unserer Studie der Reihe nach abhandeln.

I.

Wir haben zunächst die Einwirkung der normalen Salze, des Sulfats, Sulfits, Nitrats, Chlorids, Fluorids, Acetats, Formiats, Citrats, Tartrats und Laktats geprüft. Dieselben wurden dargestellt, indem ein bekannter Gewichtsteil gefälltes Chromsesquioxyd in der gerade hinreichenden Menge einer ungefähr 10⁰/₀igen wässrigen Lösung der entsprechenden Säure aufgelöst wurde. Alle diese Verbindungen schienen uns wie der Chromalaun die Gelatine unlöslich zu machen. Das unlöslich gemachte Produkt scheint um so besser dem Einfluß siedenden Wassers Widerstand zu leisten, je weniger sauer das Salz ist; das heißt, es ist notwendig, ihm für denselben Gehalt an Chrom eine weniger große Menge Alkali hinzuzufügen, um die Bildung eines permanenten Niederschlags von Chromsesquioxydhydrat zu erzielen.

Namias[1]) hat gezeigt, daß der durch ein Alkali bis zum beginnenden Niederschlag neutralisierte Chromalaun ein stärkeres Vermögen, die Gelatine unlöslich zu machen besitzt, als der nicht neutralisierte Alaun. Indem wir diese Resultate bestätigten, haben wir die Reaktionen angegeben mit Hilfe derer der Chromalaun Alkali zu addieren vermag und haben die Möglichkeit der Bildung eines basischen Salzes gezeigt.[2])

Um die mit den basischen Salzen erhaltenen günstigen Resultate zu bekräftigen, prüften wir im Vergleich zu den oben angeführten Verbindungen die Wirkung des basischen Chromsulfats. Diese Verbindung kann nach Recoura so dargestellt werden, daß man grünen Alaun, welcher seinerseits durch Aufkochen einer wässrigen Lösung des violetten Alauns erhalten werden kann, durch ein Alkali fällt, und hierauf das so erhaltene Chromsesquioxydhydrat ($Cr_2O_3 . 2H_2O$) in der gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure löst. Das so erhaltene Sulfat entspricht, nach Recoura, der Formel $Cr_2(SO_4)_2$. Die Lösung ist grün und behält diese Farbe auf unbegrenzte Zeit, ohne ins Violett zurückzufallen, gerade so wie der grüne Alaun. Die durch diese Verbindung unlöslich gemachte Gelatine widersteht wiederholten Waschungen mit siedendem Wasser noch besser als die mit den normalen Salzen behandelte.

1) Photographische Korrespondenz, August 1902, p. 446.

2) Bulletin de la Soc. francaise de photographie, September 1902

Dieser günstige Einfluß der basischen Salze veranlaßte uns, die Einwirkung einer Lösung des Chromsesquioxyds in Alkali zu studieren; allein diese Lösung macht die Gelatine nicht unlöslich. Das findet wahrscheinlich seine Erklärung in dem Umstand, das das gelöste Alkali die bei der Erscheinung des Unlöslichwerdens zwischen der Gelatine und dem Chrom sich bildende Verbindung dissoziiert; ähnlich, wie wir dies später beobachten werden.

Sie ist also nicht identisch mit dem gefällten Chromsesquioxyd in statu nascendi, welches man erhalten kann, wenn man die Gelatine mit bekannten Gewichtsteilen Ammoniak vermischt und hierauf die theoretische Menge Chromalaun hinzugefügt. Die auf diese Weise unlöslich gemachte Gelatine, deren undurchsichtige grüne Farbe anzeigt, daß das Chromoxyd gut gefällt ist, widersteht ebensowohl den Waschungen mit kochendem Wasser, wie die mit basischem Chromsulfat behandelten, mit der Einschränkung, daß kein Überschuß von Ammoniak angewandt wurde. Mit einer relativ kleinen Menge überschüssigen Ammoniaks wird die Gelatine wieder vollständig in heißem Wasser löslich (s. unten).

Wir haben die kleinste Quantität Chrom zu bestimmen gesucht, welche notwendig ist, um die Gelatine in kochendem Wasser unlöslich zu machen. Bevor wir die verschiedenen Chromverbindungen einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, arbeiteten wir mit Chromalaun, indem wir ein durch viermaliges Umkristallisieren gereinigtes Produkt anwandten und uns Gelatinelösungen von verschiedenem Titer, von 10—2,5 %, bedienten (der Titer ist derjenige der Restlösung nach Zufügung des Alauns).

Es wurden Gelatinelösungen von drei verschiedenen Titern, 20 %, 10 % und 5 % genommen, mit zunehmenden Mengen einer titrierten Chromalaunlösung versetzt und alle so hergestellten Gemische durch Hinzufügung von Wasser auf das gleiche Volum gebracht. So wurden Lösungen erhalten von wechselndem Gehalt an Gelatine (10 %, 5 % und 2,5 %), welche Chromalaun in verschiedener Menge (von 0,5—10 g für 100 g Gelatine) enthielten. Ein Teil dieser Präparate wurde einige Stunden nach ihrer Darstellung der Einwirkung von kochendem Wasser unterzogen.

Die Mischung mit der 10 %igen Gelatine, welche 2 g Chromalaun auf 100 g Gelatine enthält, widersteht, auf die geringste Menge Chrom betrachtet, am besten dem Einfluß des kochenden Wassers. Mischungen mit Gelatine zu 5 %, deren Chromalaungehalt 3 g auf 100 g Gelatine erreichen soll, endlich auch Gemenge, die

2,5 % Gelatine enthielten, sind nicht unlöslich in kochendem Wasser. Wenn man diese löslichen Bestandteile 12 Stunden nach ihrer Darstellung wieder prüft, so findet man, daß die 5 %ige Gelatinemischung 2 g Alaun auf 100 g Gelatine enthält und unlöslich geworden ist. Die Versuchsproben mit 2,5 %iger Gelatine enthalten am meisten Chromalaun, sie gehen viel weniger leicht in Lösung als am Anfang; aber sie widerstehen nicht vollständig dem Einfluß des siedenden Wassers. Nach 18 Stunden findet man, daß diejenigen Teile, welche mindestens 5 % Chromalaun enthalten, unlöslich geworden sind; hierauf findet mit der Zeit eine Zunahme des Unlöslichwerdens statt, die nach ungefähr 50 Stunden ihr Maximum erreicht, bei dem ein Versuchsobjekt, das nur 2 g Alaun auf 100 g Gelatine enthält, fortgesetzt dem Einfluß siedenden Wassers widersteht. Irgend eine Änderung im Unlöslichwerden der Versuchsobjekte mit 10 %iger und 5 %iger Gelatine wurde nicht beobachtet.

Die kleinste Quantität Chromalaun, welche die Gelatine in den Stand setzt, der Einwirkung des siedenden Wassers zu widerstehen, ist also 2 g auf 100 g Gelatine. Diese Konzentration bleibt stets die nämliche, welche auch die Konzentration der Gelatinelösung ist; aber bei der 5 %igen Gelatine tritt das vollständige Unlöslichwerden erst nach einiger Zeit ein, deren Länge dem Verdünnungsgrade der Lösung ungefähr proportional ist. Diese Zeit scheint bei der 2,5 %-igen Gelatine ungefähr 50 Stunden zu erreichen.

Nachdem wir das Minimum an Chromalaun, das 100 g Gelatine unlöslich machen kann, bestimmt hatten, versuchten wir die größte Quantität Chromalaun festzustellen, welche dieselbe Gewichtsmenge Gelatine zu fixieren vermag. Wir wandten dabei, wie vorher, Lösungen von 10 %, 5 % und 2,5 % Gelatine an (Gehalt nach Hinzufügung des Chromalauns). Drei wie oben durch Hinzufügen von zunehmenden Mengen Chromalaun zu Gelatinelösungen von wechselndem Titer durchgeführte Versuchsreihen gestatteten die Feststellung, daß, sobald die gelatinierte Lösung mehr als 21 g Chromalaun auf 100 g Gelatine enthält, die festgewordene Masse beim Behandeln mit kaltem Wasser Chrom verliert, wie auch die Konzentration der Gelatinelösung war. Um 100 g Gelatine mit Chrom zu sättigen, ist also eine ungefähr zehnmal so große Menge des Alauns notwendig, als das Minimum beträgt, welches notwendig ist, um die nämliche Gewichtsmenge Gelatine unlöslich zu machen.

Die Abhängigkeit der zum Unlöslichmachen notwendigen Menge Chrom von der Natur der dem Chrom kombinierten Säure haben

wir ebenfalls geprüft. Um vergleichsfähige Ergebnisse zu erhalten, war es nicht möglich, sich der kristallisierten Chromsalze des Handels zu bedienen, deren Zusammensetzung sehr wechselnd hinsichtlich ihres Gehaltes an Chrom und ihrer Azidität ist. Wir haben reines präzipitiertes Chromsesquioxydhydrat dargestellt, indem wir von bekannten Gewichtsmengen reinen Chromalauns ausgingen. Das Chromsesquioxydhydrat wurde in der entsprechenden Menge titrierter Säure gelöst, und die so erhaltenen Lösungen wurden zu einem bekannten Volum aufgefüllt, und zwar in allen Fällen zu dem gleichen Volum, so daß vergleichbare Gewichtsmengen Chrom in allen Lösungen vorhanden waren.

Wir haben das auf diese Weise dargestellte Chromsulfat, -chlorid, -nitrat, und -acetat untersucht. Bei Anwendung der verschiedenen Salze ergab sich, daß die genau 2 g Chromalaun entsprechenden Quantitäten der Salze angewandt werden müssen, um 100 g Gelatine unlöslich zu machen. Die Natur der dem Chrom verbundenen Säure scheint also ohne Einfluß zu sein auf die Minimalquantität des Chroms, die notwendig ist, um eine bestimmte Gewichtsmenge Gelatine unlöslich zu machen.

II.

Die Veraschung der durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine ergibt in allen Fällen das Chrom im Zustand von Cr_2O_3: man kann also a priori annehmen, daß dies der Zustand der Chromverbindung ist, in der das Chrom sich bei der Reaktion des Unlöslichwerdens auf der Gelatine fixiert. Die violette oder grüne Farbe der unlöslich gemachten Gelatine, welche der Anwendung eines violetten oder grünen Salzes folgt, spricht ebenfalls zu Gunsten dieser Hypothese. Bisher wußte man nicht, ob die Chromverbindung sich im Zustand des Oxyds, eines basischen oder neutralen Salzes fixierte. Man kann an diesen Gegenstand mehrere Hypothesen knüpfen, von denen folgende die wahrscheinlichsten sind:

1. Entweder, das Chromsalz fixiert sich vollständig auf der Gelatine, wie bei der Bildung der Doppelsalze, indem ein Additionsprodukt entsteht.

2. Oder, die Gelatine hat den Charakter einer schwachen Säure und zersetzt das Chromsalz unter Bildung eines basischen Salzes, das sich mit der Gelatine kombiniert oder ein Additionsprodukt mit ihr bildet.



3. Oder, die Gelatine hat den Charakter einer starken Säure und verbindet sich mit der Gesamtmenge des Chromsesquioxyds, indem es die Gesamtmenge der diesem kombinierten Säure frei macht.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, haben wir zunächst untersucht, welche Veränderung man in dem Verhältnis des Chroms zur Schwefelsäure herbeiführt, wenn man trockene oder durch Wasser aufgeblähte Gelatine in eine Lösung von Chromalaun untertaucht.

Es wurden das Chrom und die Schwefelsäure in einer Lösung von reinem Chromalaun quantitativ bestimmt, bevor und nachdem Gelatineplatten während mehrerer Tage darin untergetaucht waren. Ob man nun in konzentrierter oder verdünnter Lösung arbeitet, so findet man selbst bei Anwendung einer Gelatinemenge, die hinreicht, um fast völlige Entfärbung der Flüssigkeit hervorzurufen, genau dasselbe Verhältnis zwischen dem Chrom und der Schwefelsäure vor und nach dem Eintauchen der Gelatine. Diese Resultate deuten darauf hin, daß der Chromalaun sich in Form des Alauns auf der Gelatine fixiert.

Die nämlichen Resultate wurden mit dem Chromchlorid erhalten. Man wird also annehmen können, daß der Chromalaun oder ein anderes Chromsalz eine wirkliche additionelle Verbindung mit der Gelatine bildet. Wenn man aber die durch ein Chromsalz unlöslich gemachte Gelatine mit Wasser wäscht, so findet man, daß dieselbe beträchliche Mengen der Säure aus dem Salze, welches die Unlöslichkeit bewirkt hat, abgibt; aber die Titration der bei den ersten Waschungen ausgeschiedenen Säure zeigt, daß selbst bei Anwendung siedenden Wassers die Menge der freigewordenen Säure viel geringer ist, als diejenige, welche zur Salzbildung des fixierten Chroms notwendig ist. Beim Wiederholen der Waschungen kann man nach jeder derselben die Ausscheidung einer geringen Menge freier Säure nachweisen, aber es ist notwendig, die unlöslich gemachte Gelatine sehr oft mit kochendem Wasser zu behandeln, um die vollkommene Ausscheidung jeder Spur Säure zu erzielen.[1]) Nach mehreren Waschungen mit siedendem Wasser bläht sich das Produkt auf und wird mehr und mehr für Wasser durchlässig,

1) Man überzeugt sich von der Vollständigkeit der Ausscheidung, indem man die chromierte Gelatine mit viel reiner Salpetersäure kocht, um die organische Substanz zu zerstören und sich hierauf versichert, daß die Lösung mit Chlorbarium keinen Niederschlag gibt.



während zugleich sich ein Teil des Gelatine in dem heißen Wasser auflöst und das Chrom sich in der Verbindung anreichert.[1])

Man könnte demnach annehmen, daß die Säure des Chromsalzes in die Zusammensetzung der unlöslich gemachten Gelatine eintritt, und daß die fortschreitende Eliminierung dieser Säure die Aufblähung und die teilweise Auflösung der Gelatine verursacht. Aber dies verhält sich nicht so; denn es ist nicht möglich, der Gelatine ihre frühere Undurchlässigkeit wiederzugeben, indem man sie in der Kälte digeriert oder auch aufkocht mit einer Säurelösung, die eine der eliminierten Quantität vergleichbare Menge Säure enthält.

Im übrigen haben wir oben gezeigt, daß es möglich ist, das Unlöslichwerden durch Chromalaun zu erzielen, indem man der Gelatine die gerade der Säure des angewandten Chromsalzes entsprechende Menge Ammoniak zufügt, um die gesamte Säuremenge des Salzes abzusättigen. Wir haben außerdem an demselben Gegenstand die Beobachtung gemacht, daß das Aussehen der auf diese Weise unlöslich gemachten Gelatine undurchsichtig war, und daß das gesamte Chromoxyd im Innern der Gelatine präzipitiert schien. Die so behandelte Gelatine kann sehr oft mit Wasser gekocht werden, ohne sich aufzublähen und ohne Gelatine zu verlieren, wie in den Fällen der Unlöslichmachung durch normale Chromsalze. Die Möglichkeit, die Gelatine durch Chromsesquioxydhydrat unlöslich zu machen, scheint also den Beweis zu liefern, daß die Säure des Chromsalzes bei der Erscheinung keine Rolle spielt.

Man kann annehmen, daß die durch die Gelatine zurückgehaltene Säure, welche durch wiederholte Behandlung mit kochendem Wasser eliminiert wird, allmählich in der Wärme die unlöslich gemachte Gelatine zersetzt.

Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, daß man die Aufblähung und die Auflösung eines Teiles der Gelatine bei der Behandlung mit siedendem Wasser vollständig verhindern kann, indem man die Gelatine vor dem Aufkochen mit Wasser Waschungen mit alkalischem Wasser unterzieht.

Um gute Resultate zu erhalten, ist es notwendig, hinreichend verdünnte Lösungen und das Alkali ohne besonderen Überschuß

1) Diese Anreicherung mit Chrom ist sehr bemerkenswert. Man findet in der Tat, daß die so behandelte Gelatine bei der Veraschung einen Rückstand von 5,4 bis 5,6 g auf 100 g Gelatine liefern kann, während die vollständig unlöslich gemachte Gelatine, wie wir später mitteilen werden, nur 3,3 bis 3,5 g ergibt.



im Verhältnis zu der Säure des Chromsalzes anzuwenden, widrigenfalls die chromierte Gelatine sich zersetzt. Wir haben versucht, die durch Chromalaun unlöslich gemachte Gelatine vergleichenderweise mit durch Ammoniak, durch Ätznatron und durch Natriumkarbonat alkalisiertem Wasser zu waschen. Es wurde die Maximalquantität von jedem dieser Alkalien bestimmt, welche für die Waschungen angewandt werden kann, ohne daß man durch einen Überschuß an Alkali die beginnende Zersetzung der chromierten Gelatine befürchten muß. Bei diesen Versuchen wurde die Gelatine durch einen Überschuß an Chromalaun unlöslich gemacht nnd hierauf mit kaltem Wasser bis zur Ausscheidung jeder Spur Chrom gewaschen.

Wendet man die theoretische Menge Ammoniak, die notwendig ist, um die Säure des Chromsalzes zu sättigen, in $1^0/_0$iger Lösung an, so bildet sich die Aufblähung der Gelatine aufs neue bei den späteren Waschungen mit siedendem Wasser, wodurch die beginnende Zersetzung der chromierten Gelatine angezeigt wird. Man erhält das nämliche Resultat mit Natriumkarbonat, aber man kann dieses in $3^0/_0$iger Lösung anwenden. Mit Ätznatron bildet sich die Aufblähung der Gelatine nicht, wenn man gerade die theoretische Natronmenge in etwa $4^0/_0$iger Lösung anwendet, aber die Aufblähung findet statt, wenn man diese Quantität in dem nämlichen Volum Wasser verdoppelt.

Der günstige Einfluß der alkalischen Waschungen scheint darzutun, daß es die bei der Erscheinung des Unlöslichwerdens freigewordene Säure des Chromsalzes ist, welche auf die chromierte Gelatine in Gegenwart siedenden Wassers einwirkt und dieselbe zu zersetzen sucht. Die Säure des Chromsalzes ist schädlich und überflüssig bei der Reaktion des Unlöslichmachens. Es ist also vorteilhaft, sie zu eliminieren, wenn man eine Gelatine erhalten will, welche vollständig der Einwirkung siedenden Wassers widersteht. Wir haben gefunden, daß, um dieses Ergebnis unter den bestmöglichen Bedingungen zu erhalten, es notwendig ist, zunächst die unlöslich gemachte Gelatine mit kaltem Wasser zu waschen, um das Chrom, das sich im Überschuß finden kann, zu eliminieren. Man behandelt hierauf die Gelatine mit einer Quantität ammoniakalischen Wassers, die ungefähr 0,3 g Ammoniak (= 1,5 ccm des Ammoniaks des Handels) in 100 ccm enthält und die man in beinahe der doppelten Menge der Quantität in Anwendung bringt, welche theoretisch notwendig ist, um die Säure des Chromsalzes abzusättigen. Ersetzt man den Ammoniak durch Natriumkarbonat, so kann man

dieses in der dem Ammoniak entsprechenden Menge anwenden, jedoch in 1%iger Lösung.

Wenn man die mit der kleinstmöglichen Menge Chromalaun (= 2 g auf 100 g Gelatine) unlöslich gemachte Gelatine der Behandlung mit siedendem Wasser unterwirft, so beobachtet man, daß das Produkt wohl der ersten Waschung Widerstand leistet, sich aber schon nach der zweiten Waschung aufbläht und den folgenden Waschungen nicht mehr widersteht. Wenn man versucht, die Unlöslichkeit wie vorher durch Behandlung mit ammoniakalischem Wasser zu verstärken, und für die Waschung eine Quantität hinreichend schwachen Ammoniaks in angemessener Verdünnung anwendet (0,05%), so kann man bemerken, daß es möglich ist, die Aufblähung der Gelatine zu verzögern, nicht aber, sie vollständig zu verhindern. In dem Grade, in dem man die Zahl der Waschungen vermehrt, löst man jedesmal eine neue Menge Gelatine auf und erhält zuletzt eine vollständige Lösung des Produkts; die auf diese Weise bewirkte Unlöslichkeit ist also sehr unvollständig. Man kann annehmen, daß die unlöslich gemachte Gelatine ein Gemenge von unlöslicher und löslicher Substanz darstellt, und daß Dank der Gegenwart einer hinreichenden Quantität unlöslicher Substanz sich die Masse nicht auflöst. Sind aber die Bestandteile dieser Masse durch mehrere Waschungen mit siedendem Wasser getrennt, so fängt der lösliche Teil an, sich aufzulösen.

Die Waschungen der durch einen Überschuß von Chromalaun unlöslich gemachten Gelatine mit alkalischem Wasser haben uns in den Stand gesetzt, diese Gelatine einer Anzahl Waschungen mit siedendem Wasser zu unterziehen, welche hinreichten, jede Spur des löslichen Produktes zu eliminieren, ohne die Auflösung einer gewissen Menge Gelatine zu veranlassen. Es war uns also möglich, genaue Bestimmungen des Verhältnisses der Gelatine zum Chrom auszuführen, die vor der Behandlung mit Alkalien nicht vorgenommen werden konnten, da ja Gelatine sich während dieser Waschungen auflöst. Die Bestimmungen wurden mit einer 20%igen Gelatinelösung ausgeführt, von der 50 ccm mit der Maximalquantität Chromalaun, welche absorbiert werden konnte, vermischt wurden, und zwar mit einem kleinen Überschuß, um ganz sicher nicht unter dem Maximum geblieben zu sein. Nach dem Festwerden wurde die Gelatine in kleine Teile zerlegt und hierauf mit kaltem Wasser bis zur Ausscheidung jeder Spur überschüssigen Chroms gewaschen. Hierauf wurden zwei Waschungen mit ammoniakalischem Wasser

vorgenommen (jede mit 100 ccm Wasser, das 1,5 ccm gewöhnlichen Ammoniak enthielt), und hierauf zwei Waschungen mit kaltem Wasser, um überschüssiges Ammoniak zu entfernen. Endlich wurde jede Spur löslicher Salze durch zahlreiche Waschungen mit siedendem Wasser (25 Waschungen, jede mit 150 ccm Wasser) entfernt, und hierauf die Gelatine im Trockenofen bei 80° bis zum konstanten Gewicht getrocknet[1])

Die nämlichen Versuche wurden gemacht, indem Chromalaun durch Chromchlorid ersetzt wurde, welches unter durchaus vergleichbaren Bedingungen Anwendung fand. Nach der vollständigen Trocknung wurde die Gelatine gewogen und hierauf verascht. Dadurch wurde das von der Gelatine zurückgehaltene Chromsesquioxyd, vermischt mit einer geringen Menge in der Gelatine enthaltener, wasserunlöslicher mineralischer Bestandteile (Phosphate) erhalten.

Bei einer Versuchsreihe, bei der einerseits die nämliche Menge Chromalaun im Überschuß, anderseits zunehmende Quantitäten Chromalaun zur Anwendung kamen, wurden genau übereinstimmende Gewichtsmengen Asche gefunden. Die mit Chromchlorid erhaltenen Zahlen sind durchgängig den mit Chromalaun bekommenen sehr nahestehend. Sie variieren zwischen 3,8 und 4,0 g Asche auf 100 g Gelatine (zehn Versuche). Zieht man von diesen Gewichtsmengen die den Phosphaten entsprechenden ab, so stellen sich die für das Chromoxyd bleibenden Mengen auf 3,3 und 3,5 g auf 100 g Gelatine.[2])

III.

Die durch Chromalaun unlöslich gemachte Gelatine stellt sich vor der Behandlung mit alkalischem Wasser und vor dem Trocknen in Gestalt einer transparenten elastischen Masse dar, die eine rötlich-violette Färbung mit grünlichem Dichroismus, oder eine grüne Färbung aufweist, je nachdem sie mittels eines normalen oder eines basischen Chromsalzes unlöslich gemacht wurde. Diese Färbung steht der Farbe der Chromverbindung, welche zur Unlöslichmachung diente, sehr nahe. Die Waschungen der Gelatine mit schwach alkalischem Wasser, ebenso wie die, welche wir angegeben haben,

1) Nach jeder Waschung wurde die Gelatine in einem Leinensäckchen stark ausgepreßt, um die Waschwasser vollständig zu eliminieren.

2) Diese Zahl entspricht genau derjenigen, welche der Niederschlag mit der Maximalmenge Chromalaun ergibt, von der wir experimentell festgestellt haben, daß sie von 100 g Gelatine absorbiert werden kann. Der Niederschlag ergibt 3,31 g Chromsesquioxyd.

um vollständige Unlöslichkeit zu erzielen, nehmen der Gelatine ihre Transparenz; sie wird undurchsichtig. Vermehrt man die Alkalimenge, so wird sie völlig undurchsichtig, wahrscheinlich infolge des Chromoxyds, welches sich innerhalb der Masse niederschlägt. Man bemerkt übrigens ein analoges Aussehen, wenn man das Unlöslichwerden mittels Chromoxyd bewirkt, indem man Chromalaun einer zum Zwecke der Zersetzung des Alauns mit der theoretischen Menge Ammoniak vermischten Gelatine zusetzt.

Einmal getrocknet wird die unlöslich gemachte Gelatine glänzend, ihre Farbe ist ein tiefes Grün, sie ist spröde, sehr hart und läßt sich leicht zerreiben, indem sie ein grünes Pulver liefert. Bei der Veraschung hinterläßt sie reines Chromoxyd, gemischt mit Substanzen, welche man in der Asche der Gelatine findet und welche in heißem Wasser unlöslich sind. Werden die Waschungen in der von uns angegebenen Weise vorgenommen, so findet man keine Spur der angewandten Säure wieder,[1] man habe denn die Unlöslichkeit mittels Chromchlorid bewirkt, bei dessen Anwendung wir trotz wiederholter Waschungen mit heißem Wasser stets kleine Mengen Chlor wiederfanden.

Säuren sowohl wie Alkalien in verhältnismäßig kleiner Menge angewandt, machen die Gelatine von neuem in siedendem Wasser löslich. Die Säuren wirken schon in sehr schwacher Dosis ein. Behandelt man beispielsweise 10 g durch das Maximum unlöslich gemachte Gelatine im Zustand der 10 $^0/_0$ igen Lösung (Endlösung), die nicht getrocknet wurde, mit einem Liter wässeriger Schwefelsäure (1 : 1000), so bläht sich die Gelatine beim Aufkochen der Lösung sehr rasch auf und geht vollständig in Lösung, sobald man das Kochen einige Augenblicke fortsetzt. Bei dieser Reaktion färbt sich die Lösung grün, das Chrom bildet das Chromsalz der entsprechenden Säure, und die Lösung gerinnt beim Abkühlen zu Gelée. Im Falle der Behandlung mit Alkalien scheint lediglich Zersetzung der Gelatine durch das Aufkochen mit dem alkalischen Wasser stattzufinden, infolgedessen sich die Gelatine durch Absorption von Wasser aufbläht und das Chromsesquioxyd sich nach und nach ausscheidet.

Wenn man die Gelatine mit zunehmenden Mengen Chromalaun versetzt, könnte man annehmen, daß die verschiedenen Stufen der

1) So gab die mittels Chromalaun unlöslich gemachte Gelatine, nachdem sie zum Zwecke der Zerstörung organischer Substanz mit reiner Salpetersäure gekocht war, keinen Niederschlag mit Chlorbarium.



Unlöslichkeit der Gelatine sich auf verschiedene Löslichkeitspunkte zurückführen ließen, und das man vor dem Erzielen der vollständigen Unlöslichkeit der Gelatine Produkte erhält, deren Löslichkeitspunkt mehr und mehr ansteigt in dem Maße, als man sich der Quantität Alaun nähert, welche die vollständige Unlöslichkeit zu bewirken imstande ist.

Wir haben uns von der Ungenauigkeit dieser Hypothese überzeugt, indem wir zu dem gleichen Volum einer $7^0/_0$igen Gelatinelösung in einer Reihe von zehn Versuchen zunehmende Quantitäten einer Alaunlösung zusetzten, so daß wir beim zehnten Versuch die geringste Menge Alaun erreichten, die notwendig ist, um die Unlöslichkeit hervorzurufen.

Die verschiedenen Gelatinen werden bei ein wenig verschiedenen Temperaturen fest. So wurde der Erstarrungspunkt derjenigen, welche keinen Alaun enthält, zwischen 26 und 26,5 gefunden, während der Erstarrungspunkt der Gelatine, welche die geringste zum Unlöslichmachen notwendige Menge Alaun enthält, bei 30,5 liegt. Aber der Löslichkeitspunkt, bei dem die Gelatinen zergehen, ist genau derselbe, ob sie mit Chromalaun vermischt sind oder nicht.

Es gibt demnach, entgegen unserer Voraussetzung, keine Mischungen aus Chromalaun und Gelatine, deren Schmelzpunkt höher ist, als der der Gelatine.

Schlußfolgerungen:

Aus der vorliegenden Studie kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei der Behandlung mit Chromsalzen scheint die Gelatine Chrom direkt festzuhalten, da ihre Eigenschaften tiefgehenden Änderungen unterliegen und das Chrom durch zahlreiche Waschungen mit siedendem Wasser nicht eliminiert werden kann.

2. Obgleich die Säure des Chromsalzes von der Gelatine energisch zurückgehalten wird, scheint sie dennoch bei der Erscheinung des Unlöslichwerdens keine Rolle zu spielen, da man sie eliminieren kann, ohne die Eigenschaft der unlöslich gemachten Gelatine zu verändern. [1])

1) Man kann wohl annehmen, daß die gleichzeitig basischen und sauern Eigenschaften der Gelatine daran schuld sind, daß diese Substanz gleichzeitig das Chromoxyd und die diesem kombinierte Säure zurückhält.

3. Eine bestimmte Gewichtsmenge Gelatine fixiert eine konstante Maximalmenge Chromsesquioxyd, die zwischen 3,3 und 3,5 g für 100 g Gelatine beträgt, welche auch die Natur des zum Zwecke des Unlöslichmachens angewandten Chromsalzes sei; dies scheint darauf hinzudeuten, daß man es mit einer durchaus wohlcharakterisierten Verbindung zu tun hat.

4. In Anbetracht ihrer leichten Zersetzlichkeit ist die unlöslich gemachte Gelatine eher als Additionsprodukt, als eine wahrhaft chemische Verbindung anzusehen.

5. Die Zersetzung der chromierten Gelatine durch wiederholte Waschungen mit siedendem Wasser kann verhindert werden, wenn man die mit der Chromverbindung versetzte Gelatine unter geeigneten Bedingungen mit ammoniakalischen Wasser wäscht, oder indem man vor dem Zusatz des Chromsalzes der Gelatine diejenige Menge Ammoniak zufügt, welche theoretisch notwendig ist, die Säure des Chromsalzes abzusättigen.

(Eingegangen am 14. Oktober 1903.)

Über die chemischen Reaktionen in dem bleisalzhaltigen Tonfixierbad.

Vortrag, gehalten auf dem Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin im Juni 1903,

von R. Namias in Mailand.

(Aus dem Französischen übersetzt von K. Schaum.)

Die Wirkungsweise der Bleisalze in den Tonfixierbädern hat den Gegenstand vieler Untersuchungen gebildet. Zuletzt haben Lumière und Seyewetz nach vielen Versuchen den Schluß gezogen, daß in dem getonten Bild kein Blei zugegen ist.

Ich habe bei der Analyse von Papieren, welche mit Bleisalz getont waren, nach einem anderen Arbeitsgang als der von jenen Autoren eingeschlagene, immer Blei gefunden. Ich behandle die Asche des Papiers mit kochender Salzsäure; hierbei geht das Blei als Chlorid in Lösung und ist leicht zu erkennen. Lumière und Seyewetz führen die Wirkung der Bleisalze auf eine Schwefelung des Bildes zurück. Aber wenn man annimmt, daß nur Schwefelsilber



gebildet wird, so ist es unverständlich, warum kein nur Schwefeltonung gebendes Bad die schwarze Farbe zu liefern vermag, welche Bäder mit Bleisalz geben. Z. B. können sowohl eine Mischung von Alaun und Thiosulfat wie auch Pentathionsäure, welche jene Autoren anführen, nur eine sehr kräftige Schwefeltonung geben. Dieselben Autoren haben zum Bleipentathionat gegriffen, um ein gutes Tonfixierbad zu erzielen.

Diese Tatsache und die andere, daß das getonte Bild, wenn auch manchmal in sehr kleinen und schwierig nachzuweisenden Quantitäten, immer Blei enthält, bestätigen, was ich schon vor mehreren Jahren ausgesprochen habe, daß sich auch Schwefelblei an dem Tonungsprozeß beteiligt.

Es handelte sich darum, festzustellen, wie sich die Abscheidung von Schwefelblei im Bilde vollziehen kann. Dies hat den Gegenstand meiner neuen Untersuchungen gebildet und ich vermag jetzt eine Theorie zu geben, welche mir sehr wahrscheinlich erscheint.

Man weiß, daß eine Mischung von Bleisalz und Natriumthiosulfat eine freiwillige Zersetzung erleidet und Schwefelblei abscheidet. Das kommt daher, daß das Bleithiosulfat, welches in der Lösung gebildet wird, sich langsam nach folgender Gleichung zersetzt:

$$PbS_2O_3 = PbS + SO_3.$$

Aber das Schwefelsäureanhydrid reagiert, sobald es in Freiheit gesetzt ist, mit dem noch vorhandenen Natriumthiosulfat folgendermaßen:

$$Na_2S_2O_3 + SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + S.$$

Es erfolgt also gleichzeitig mit der Abscheidung von Schwefelblei auch eine Abscheidung von Schwefel und eine Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid. Das ist genau das, was man in der Praxis erkennt. Wenn aber das Bad mit Silber in Berührung kommt, dann sind wegen der großen Neigung des Silbers, sich mit Schwefel zu verbinden, die beiden beschriebenen Reaktionen (welche man zu einer einzigen zusammenziehen kann) erleichtert, und man kann die Endreaktion, welche sich in Berührung mit dem Silber des Bildes abspielt, folgendermaßen ausdrücken:

$$PbS_2O_3 + Na_2S_2O_3 + Ag_2 = PbS + Ag_2S + Na_2SO_4 + SO_2.$$

Wenn man in dem Bad auch noch Goldchlorür hat, dann erleichtert die Gegenwart des Bleisalzes die Zersetzung des Goldsalzes, und ich glaube, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Anwesenheit von Schwefelblei die Bildung von Schwefelgold im Bild zu erleichtern vermag.

Das Schwefelgold kann vielleicht dazu beitragen, einen sehr viel schwärzeren Ton zu geben. Auf jeden Fall konstatiert man bei Gegenwart einer genügend großen Menge von Goldsalz und bei ausreichender Dauer der Tonung im getonten Bild nur eine sehr kleine Menge von Blei, welches sich dem analytischen Nachweis entziehen kann. Das rüht daher, daß der größte Teil des Schwefelbleis ersetzt ist durch Gold oder durch Schwefelgold.

(Eingegangen am 1. August 1903.)

Die Anwendung der Thermosäule im Ultraviolett und die Energieverteilung in den Funkenspektren der Metalle.

Von A. Pflüger.

Für photometrische Messungen im Ultraviolett kamen bisher verschiedene Methoden in Betracht, die teils auf der photographischen, teils auf der Fluoreszenz erregenden Wirkung dieser Strahlen, endlich auf ihrem lichtelektrischen Effekt beruhen. Sie gestatten sämtlich keine absoluten Messungen, und sie sind, mit Ausnahme der letzten, sehr schwierigen Methode, ungenau. Das Bedürfnis nach einer intensiven und genügend konstanten ultravioletten Lichtquelle, die die Anwendung der Thermosäule oder des Bolometers gestattete, war daher allgemein. Die Strahlung der Bogenlampe, die zuerst von Hagen und Rubens zu diesem Zwecke angewandt worden ist, leidet an den Nachteilen, die die langwellige diffuse Strahlung und die geringe Zahl der Intensitätsmaxima (Cyanbanden bei 387 $\mu\mu$ und 357 $\mu\mu$ und einige Punkte, vermutlich Eisenlinien, bis herab zu 251 $\mu\mu$) mit sich bringt; auch ist sie unterhalb 357 so schwach, daß man Spaltbreiten bis zu 5 mm anwenden muß, um meßbare Galvanometerausschläge zu erzielen.

Die Lösung der Frage lag näher, als man glaubte. Die Untersuchung ergab nämlich die überraschende Tatsache, daß die ultravioletten Funkenspektra der Metalle sehr viel reicher an Energie sind, als man, in Überschätzung der Empfindlichkeit der photo-

graphischen Platte, bisher allgemein angenommen hat. Man erzeuge mittels eines Induktoriums mit parallel geschalteter Leydener Flasche einen kräftigen Funken zwischen Metallelektroden, und stelle diesen vor den Spalt eines, mit Bolometer oder Rubensscher Thermosäule und Quarz- oder Flußspatoptik ausgestatteten Spektrometers. Durch Drehen des Fernrohrs bringe man die Thermosäule mit den ultravioletten Linien zur Koinzidenz. Man erhält dann bei mäßiger Empfindlichkeit des Galvanometers (1 Skt. pro $4 \cdot 10^{-10}$ Amp.) Ausschläge bis zu vielen hundert Skalenteilen. Zum Beispiel geben die Aluminiumlinien bei $186 \mu\mu$, die Zinklinien bei 203, 207, $210 \mu\mu$, die Kadmiumlinien bei 214, 219, 227, $231 \mu\mu$, die Nickel-, Kobalt- und Eisenlinien von $230—250 \mu\mu$ 200—300 Skalenteile, die Magnesiumlinien bei 280 gar 900 Skalenteile. Diese Ausschläge sind, bei Verwendung eines gewöhnlichen Hammerunterbrechers Deprezscher Konstruktion konstant auf 1—3%, je nach dem Grade der Oxydierbarkeit der Metalle. Zweifellos ist diese, gleichfalls überraschende Tatsache darauf zurückzuführen, daß die Thermosäule relativ langsam reagiert und darum nur die Mittelwerte der auftreffenden Strahlung in der Zeit registriert.

Es wird nunmehr ein leichtes sein, sowohl photometrische Messungen im gesamten Ultraviolett, als auch vergleichende Intensitätsmessungen in den Funkenspektren der Metalle anzustellen und die vielen damit zusammenhängenden interessanten Fragen zu beantworten. Eine erste Frucht der Methode ist der Nachweis, daß sämtliche untersuchten Funkenspektren ihr Energiemaximum im äußersten Ultraviolett besitzen. Ein zweites, niedrigeres Maximum scheint im Ultrarot vorhanden zu sein. Wollte man annehmen, daß die Strahlung eine reine Temperaturstrahlung sei — was unwahrscheinlich erscheint — so läge es nahe, das ultraviolette Maximum dem glühenden Dampfe, das ultrarote den glühenden Metallpartikelchen zuzuschreiben. Der Dampf müßte dann eine Temperatur von 12000 bis 14000 Grad haben.

Unterhalb $186 \mu\mu$ hat bisher nur Schumann mit seinem Vakuumspektrographen und gelatinefreien Platten die Spektra weiter verfolgen können. Mit Hilfe einer einfachen Anordnung, bei der der Funke in dem für die äußersten Strahlen gut durchlässigen Wasserstoff zwischen Aluminiumelektroden übersprang, und keine Luft in dem Strahlengang zwischen Funke und Thermosäule sich befand, gelang es, auch die Wärmewirkung dieser Strahlen unterhalb $186 \mu\mu$ nachzuweisen.

Es möge betont werden, daß die Energie der Funkenspektren gerade in demjenigen Spektralgebiet am größten ist, in dem die Empfindlichkeit der photographischen Platten bedeutend nachzulassen beginnt. Linien, die eine mehrstündige Exposition erfordern, geben sehr kräftige Galvanometerausschläge.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

Referate.

Absorption und Emission des Lichts. Spektralanalyse.

Edgar Buckingham. Notiz über die Ableitung des Stefanschen Gesetzes. (Physik. Rev. 1903. 17. p. 277—280.)

Verf. leitet das Stefansche Gesetz, wonach die gesamte Strahlung eines absolut schwarzen Körpers proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur ist, ab, indem er entweder Helmholtzs „Prinzip der freien Energie" benützt oder er geht von thermodynamischen Gleichungen aus. Der rein mathematische Inhalt kann hier nicht wiedergegeben werden. A. Hagenbach.

Knut Angström. Die Energie im sichtbaren Spektrum der Hefnerlampe. (Physik. Rev. 1903. 17. p. 302—314.)

Es wird die Energiekurve der Hefnerlampe und einer elektrischen Glühlampe eingehend untersucht, hauptsächlich auch mit Berücksichtigung des sichtbaren Spektrums.

Um den Gesamtcharakter des infraroten Spektrums zu erhalten, benutzt der Verf. ein Spektrobolometer. Die Energiekurven der Hefnerlampe und der Glühlampe mit verschiedenen Stromstärken gebrannt, liefern ähnliche Kurven, so daß man daraus ein konstantes Verhältnis der Intensitäten $\frac{\text{Glühlampe}}{\text{Hefnerlampe}}$ erhält.

Für das sichtbare Spektrum wurde ein Spiegelspektrometer verwendet und ein sehr empfindliches Bolometer. Die Fehler der diffusen Strahlung wurden bestimmt; sie betrugen nur zwischen 1 und 2%.

Ferner wurde mit einem Pyrheliometer die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe im absoluten Maße festgestellt.

In 100 cm Entfernung beträgt dieselbe:

$$Q_{100} = 0{,}0000214 \ \frac{\text{g Kal.}}{\text{sec. cm}^2}.$$



Wurde aus dem Gesamtspektrum das infrarote abgeblendet (bei $\lambda = 0{,}76\,\mu$) und diese sichtbare Strahlung mit der Gesamtstrahlung verglichen, so ergab sich für das Verhältnis 0,0096, also die sichtbare Strahlung $= 20{,}6 \times 10^{-8}\ \frac{\text{g Kal.}}{\text{sec. cm}^2}$.

Die Strahlung im sichtbaren Spektrum wird nun noch verglichen mit der Planckschen und Wienschen Formel für die Strahlung des absolut schwarzen Körpers. Die Bestimmungen wurden ausgeführt für Werte zwischen $\lambda = 0{,}50\,\mu$ und $0{,}75\,\mu$. Setzt man in der Wienschen Formel $J = C_1\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$, $C_1 = 0{,}0160$ und $\frac{C_2}{T} = 7{,}85$, und benutzt man den Wert C_2, der von Paschen und Wanner für den absolut schwarzen Körper bestimmt ist, nämlich $C_2 = 14{,}440$, so wird $T = 1830^0$, ein Wert, der mit den Bestimmungen von Lummer und Pringsheim gut übereinstimmt.

Das Wiensche Gesetz kann also für die Hefnerlampe und für die Glühlampe auch auf das sichtbare Spektrum übertragen werden.

Demnach ist es jetzt, um die Verteilung der strahlenden Energie irgend einer Lichtquelle im sichtbaren Spektrum zu erhalten, nur notwendig, die Lichtquelle mit der Hefnerlampe zwischen zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 zu vergleichen, um auch die Zahlen im absoluten Maße zu erhalten.

Die Banden, welche die Hefnerlampe im sichtbaren Teil des Spektrums zeigt, sind vermutlich dem kontinuierlichen Grund überlagert.

A. Hagenbach.

E. L. Nichols und **W. W. Coblentz.** Über Methoden, um strahlende Energie zu messen. (Physik. Rev. 1903. 17. p. 267 bis 276.)

Verf. unternehmen es, eine Anzahl von Strahlungsversuchen anzuführen, um festzustellen, wie groß die Ungenauigkeit ist, bei der gewöhnlichen Methode mittels eines Radiometers die strahlende Wärme zu messen.

Von einer Acetylenlampe wird mit einem Nicholsschen Radiometer direkt die Strahlung bestimmt, dann durch eine Wasserschicht von 1 cm und zuletzt durch dieselbe Wasserschicht plus 1 cm dicke Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff.

Außerdem werden die Energiekurven im ganzen Spektrum aufgenommen, welches durch eine Steinsalzprisma erzeugt wurde und zwar von derselben Flamme und mit denselben Absorptionzellen. Aus der Integration der Kurven können dann die Gesamtenergien bestimmt werden. Bei den Kurven war die Korrektion für die Spaltbreite nach Paschen erforderlich, und ferner mußte die selektive Absorption des Steinsalzfensters am Radiometer berücksichtigt werden.

Das Verhältnis der durch Wasser gegangenen Energie zu der Gesamtstrahlung war nach der direkten Bestimmung 0,1507, während für die Verhältnisse aus der Integration der Kurven 0,1528 gefunden wurde.

Es zeigt sich aber, daß der Wasserschirm Strahlen durchläßt nur

bis zu der Wellenlänge von $1,8\,\mu$. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß im allgemeinen die Bestimmung mit Wasser- und Jodzellen unbrauchbar ist, indem man nur die Strahlung bis zu der genannten Wellenlänge erhält. Für diskontinuierliche Lichtquellen kommt selbstverständlich nur die direkte Bestimmung der Energiekurve in Betracht.

A. Hagenbach.

Absorptionsspektren und chem. Konstitution organischer Substanzen. (Fünfter und Schlußbericht des Komitees, bestehend aus Prof. W. N. Hartley, Prof. F. R. Japp, Prof. J. J. Dobbie und A. Lauder. [Sep. v. Prof. Hartley.])

Der Bericht bezieht sich ausschließlich auf Alkaloide und behandelt den Zusammenhang zwischen ihrer chemischen Konstitution und ihrem Absorptionsspektrum. In einer kurzen Bemerkung wird vorausgeschickt, daß die Untersuchung häufig mit Nitraten, weil diese Salze gut kristallisieren, ausgeführt worden sind, und daß in diesen Fällen der Einfluß der Salpetersäure, welche charakteristische Absorptionsbanden liefert, in Rechnung gezogen werden muß. Bei Chloriden, Sulfaten und Acetaten ist ein solcher Einfluß nicht zu befürchten. Es werden nun zunächst die Absorptionsspektren von Corydalin, Berberin und den Opiumalkaloiden besprochen, also von Alkaloiden, deren Konstitution jetzt größtenteils aufgeklärt ist, und die daher eine gute Basis zur Beurteilung der Beziehung zwischen Absorption und Konstitution liefern. Als Ausgangspunkt der Betrachtungen wurde das verhältnismäßig einfach konstituierte Papaverin gewählt, welchem nach Goldschmiedt die Formel

OCH_3
H_2C OCH_3
CH_3O N
CH_3O

zukommt. Mit diesem Stoffe werden die mehr oder weniger nahe stehenden Verbindungen wie Hydrastin, Tetrahydroberberin, Corydalin, Tetrahydropapaverin und andere verglichen. Alsdann werden einige Regelmäßigkeiten hervorgehoben, die die Beeinflussung des Spektrums durch verschiedenartige Substituenten erkennen lassen und dem Studium von Alkaloiden unbekannter Konstitution gute Dienste leisten können So ergibt sich, daß stereoisomere Alkaloide identische Spektren liefern; homologe Alkaloide, also solche, die sich nur um CH_2 unterscheiden, zeigen nahezu die gleiche Absorption. Manche andere Änderungen der Struktur, wie etwa der Ersatz von zwei OCH_3 durch O_2CH_2, üben gleichfalls keine beträchtliche Wirkung aus. Dagegen ist die Reduktion von geschlossenen Ketten, z. B. die eines Pyridinringes stets von einem vollständigen Wechsel im Charakter des Spektrums begleitet. Aus den Resultaten der Untersuchung von mehr als 30 Alkaloiden kann die allgemeine Regel abgeleitet werden, daß diejenigen, welche in ihrer

Struktur nahezu übereinstimmen, ähnliche Absorptionskurven geben, während diejenigen, welche in wesentlichen Punkten voneinander abweichen, unähnliche Kurven liefern. Zum Schlusse wird die Anwendung dieser Regel auf Laudanin und Laudanosin versucht; die vermutete Homologie dieser beiden Alkaloide und die Ähnlichkeit des Laudanosins mit Corydalin und Tetrahydropapaverin wird durch die Spektren bestätigt gefunden.

Der Arbeit beigefügt sind experimentelle Details und Zusammenstellungen der bei jedem Stoff aufgefundenen Kurven und Absorptionsbanden. H. Kauffmann.

W. Coblentz. Vorläufige Mitteilung über die selektive Absorption organischer Verbindungen. (Physik. Rev. 16. 6. 385—389. 1903.)

Verf. zählt die Arbeiten auf, die von Abney und Festing, von Angström, von Julius, von Donath und von Puccianti über die Absorption langwelliger Strahlen durch organische Verbindungen ausgeführt worden sind. Er fand, daß Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Schwefel, alle drei an derselben Stelle, nämlich bei 12,25 μ, absorbieren, und dehnte, angeregt durch diesen auffallenden Befund, seine Untersuchungen auf 38 organische Verbindungen aus. Die Ergebnisse bestätigen die Versuche von Julius, wonach das Absorptionsvermögen als eine konstitutive Eigenschaft aufzufassen ist. So bewirkt z. B. jede Methylgruppe eine Absorption bei 3,5 μ, ferner verhalten sich isomere Verbindungen nicht gleich. Der Einfluß der Konstitution tritt besonders bei Benzolderivaten leicht erkennbar hervor. H. Kauffmann.

Photochemie, Theorie photographischer Prozesse.

Ferdinand Kirchner. Untersuchungen über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen. (Leipziger Inauguraldissertation, Jena 1903.)

Der Verf. hat sich die Aufgabe gestellt, die optischen Eigenschaften der bei dem Lippmannschen Verfahren der Farbenphotographie benutzten Emulsionen zu untersuchen. Die Kenntnis dieser Eigenschaften ist bekanntlich zur Beurteilung der Vorgänge bei der Farbenwiedergabe notwendig. Es kamen hier nun in Betracht: der Brechungsindex für verschiedene Farben, der Absorptionskoeffizient, das Verhalten bei Reflexion etc

Die Lippmannplatten sind bekanntlich „kornlos", schon daher ganz homogen, und besitzen eine ausgesprochene Farbe, die nicht durch Interferenzwirkungen erzeugt wird. Bei den hier vorliegenden Versuchen wurden Interferenzwirkungen absichtlich vermieden, um die Verhältnisse einfacher zu gestalten. Zunächst zeigte sich, daß die Farbe der Platten (im durchgehenden Licht) vom Entwickler abhing und ferner anscheinend auch von der größeren oder geringeren Feinheit des Kornes. Es traten meist zwei Farben auf, rot und grün, beide in verschiedenen Nuan-

cierungen, ferner aber — nicht willkürlich erzeugbar — auch blau, ganz selten gelb.

Da zu einem großen Teil der Messungen die Bestimmung der Dicke der Emulsionshaut nötig war, mußte zunächst untersucht werden, ob die übliche Methode durch Auflegen einer Glasplatte und Beobachtung der Interferenzfransen angängig war. Diese Methode setzt voraus, daß entweder überhaupt keine anomale Phasenänderung bei der Reflexion stattfindet, oder aber, wenn sie vorhanden ist, daß man sie sehr genau kennt. Hier findet nun keine anomale Phasenänderung statt. Es wurde dies so nachgewiesen, daß ganz dünne Glasblättchen bezw. Pt-Oxydspiegel (diese wurden durch Kathodenzerstäubung erhalten), die in sich Interferenzminima zeigten, mit Emulsion versehen wurden. Von dieser Emulsion wurde ein Stück wieder entfernt und die Lücke mit Canadabalsam ausgefüllt, der ungefähr den gleichen Brechungsindex wie die Emulsion besaß. Es zeigte sich nun keine Streifenverschiebung an der Grenze: Schicht-Loch, also war auch keine anomale Phasenänderung vorhanden.

Die Messung des *Brechungsindex,* der die starke Absorption der Platten große Hindernisse in den Weg legte, geschah mit Hilfe der Totalreflexion in der Art, daß dünne, auf schwerem Glase befindliche Schichten der Emulsion zwischen zwei gleiche Prismen aus schwerem Glase, die zusammen einen parallelepipedischen Körper bildeten, gebracht wurden. Durch diese Anordnung wurde mit dem Fernrohr des Spektrometers nach dem Spalt visiert und dann der Tisch mit den Prismen so lange gedreht, bis das Spaltbild verschwand. Aus dem Winkel zwischen Prismenfläche und austretendem Strahl und den bekannten Winkeln und dem Brechungsindex des Prismas findet man dann den Brechungsindex der Emulsion.

Für die *rotbraune* Emulsion ergab sich so im Mittel

$$n_D = 1{,}55.$$

Für die *grüne* Emulsion

$$n_D = 1{,}48 \text{ bis } 1{,}49.$$

Der Brechungsindex der *reinen Gelatine* war

$$n_D = 1{,}53.$$

Die Dispersion wurde folgendermaßen bestimmt. Es wurden dünne, keilförmige Schichten der Emulsion hergestellt, und zwar in der Weise, daß man die frisch gegossene Platte schräg aufstellte und so trocknen ließ. Diese Schichten zeigten in monochromatischem Licht Interferenzfransen, die den Kurven gleicher Dicke parallel sind. Senkrecht zu diesen Fransen wurde nun ein Streifen der Emulsion herausgeschnitten. Da die Voruntersuchung ergeben hatte, daß anomale Phasenänderung bei der Reflexion nicht stattfand, konnte man einmal die scheinbare Dicke der Schicht $n\,d$ dadurch bestimmen, daß man die Lage der Interferenzminima im Spektrum für eine beliebige Stelle der Schicht untersuchte und andrerseits die wahre Dicke d finden, indem man eine Glasplatte aufpreßte und die Verschiebung der in Luft auftretenden Interferenzen maß. Durch Division erhielt man so den Brechungsindex für alle Farben,

bei denen Interferenzminima beobachtet worden waren. Auf diese Weise ergab sich, daß die rotbraune Emulsion anomale, die grüne dagegen normale Dispersion besitzt.

Der Absorptionsindex wurde so bestimmt, daß man die in einer Schicht bekannter Dicke absorbierte Intensität mit Hilfe eines Doppelspaltes durch das sichtbare Spektrum maß. Bei der großen Verschiedenheit der einzelnen Platten stimmen die absoluten numerischen Werte weniger gut überein, als der allgemeine Verlauf der Absorptionskurven. — Hier gelang es, außer den roten und grünen Modifikationen auch blaue zu untersuchen.

Der *Silbergehalt* einer Platte wurde photometrisch festgestellt, indem das Ag eines gemessenen Volumens der Emulsion mit HNO_3 herausgelöst und dann diese Lösung mit HCl getrübt wurde. Diese getrübte Lösung wurde mit einer anderen ebenso getrübten von bekanntem Ag-Gehalt photometrisch verglichen. Es fand sich, daß etwa $^1/_{300}$ des Volumens der Emulsion aus Ag bestand, was ungefähr einem Drittel alles verfügbaren Ag entspricht.

In einem darauf folgenden theoretischen Teil wird zunächst der Nachweis geführt, daß die in Anbetracht der starken Absorption gemachten Fehler in der Berechnung des Brechungsindex und der Dispersion unterhalb der Beobachtungsfehler lagen, sodann wird der Versuch gemacht, mit Hilfe einer Mischungsregel, die mit der Lorenzschen Refraktionskonstante $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ zusammengesetzt ist, die optischen Konstanten des in der Emulsion befindlichen Niederschlags zu bestimmen. Die Berechtigung, die Lorenzsche Refraktionskonstante auch für Körper mit komplexem Brechungsindex (also mit Absorption) anzuwenden, müßte allerdings noch näher untersucht werden. Das Resultat dieser Rechnung ist insofern interessant, als nicht etwa ein sehr hoher Brechungsindex (wie ihn Oxyde etc. besitzen) herauskommt, sondern unter den vorliegenden Verhältnissen $n_D = 0{,}18$, d. h. der von Drude für kohärentes Ag gefundene Wert. Dagegen ist der Absorptionsindex bedeutend kleiner als der für kohärentes Metall.

Der letzte Abschnitt der Arbeit ist einer Erscheinung gewidmet, die nebenbei beobachtet wurde, aber von großem Interesse ist. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Absorptionskurve ihre Gestalt ändert, wenn die Platten aufgequellt werden. Die Veränderung findet derart statt, daß beim Aufquellen die Absorption durchweg geringer und die Kurve steiler wird und das Absorptionsmaximum sich nach Blau verschiebt. Beim Eintrocknen geht die Erscheinung in umgekehrter Richtung vor sich. Es ist dabei gleichgültig, ob Eisessig oder Wasser zum Aufquellen benutzt wird. Der Verfasser sieht eine Erklärung dieser — *stets* auftretenden — Erscheinung in der Annahme, daß die kleinen Ag-Teilchen elektromagnetische Resonatoren für die Lichtwellen bilden, die durch ihre Zusammendrängung die Absorption vornehmen und das Maximum derselben nach Rot verschieben. — Eine theoretische Arbeit von Planck, die gleichzeitig erschien, bringt übrigens eine ausführliche Theorie derartiger Erscheinungen. (Selbstreferat d. Verf.)

R. W. Wood. Photographische Umkehrungen in Spektrum-Photographien. (Astrophys. Journ. XVII. 361—372. 1903.)

Wood unterscheidet fünf Typen pbotographischer Umkehrungen: 1. die gewöhnliche Solarisation durch Überexposition; 2. die Umkehrung, welche bei überbelichteten Schichten durch Entwickeln im vollen Licht entsteht, und die von Nipher eingehend studiert wurde; 3. die Umkehrung bei normal- oder unterbelichteten Platten, die aus dem Entwickler heraus vor dem Fixieren einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt werden; 4. den Clayden-Effekt der „schwarzen Blitze", der eintritt, wenn bei genügender Intensität des Objekts die Belichtung kleiner ist als $^1/_{1000}$ Sekunde und die Platte darauf einer schwachen Nachbelichtung durch eine Kerze ausgesetzt wird, die stärker zu wirken *scheint,* müssen wir sagen (E.), als die intensive kurze Belichtung; endlich 5. die Umkehrung, die ein Bad von Kaliumdichromat und Salpetersäure auf der belichteten Schicht hervorbringt, wenn man nachbelichtet. Diese Umkehrung ist nichts anderes als der bei uns unter Dr. E. Alberts Namen seit der Münchener Naturforscherversammlung 1899 bekannte Versuch, über den Ref. eine Abhandlung längst im Druck hat, die ergibt, daß zwischen Vor- und Nachbelichtung gewisse Beziehungen bestehen müssen, wenn die Umkehrung erfolgen soll, wie übrigens aus Alberts Versuch selbst geschlossen werden muß. Die Umkehrung 3. ist ebenfalls lange bekannt, wie Wood mit Recht vermutet.

Besonders studiert wurde der Clayden-Effekt, und zwar an Funkenspektren von Cadmiumelektroden im Quarzspektrographen. Die Wellenlänge des Lichts ist ohne Einfluß auf die Umkehrung. Je heller das wirkende Licht war, desto größer muß die Intensität bei der Nachbelichtung sein, deren Wellenlänge ebenfalls gleichgültig war. Ultraviolettes Licht bewirkte Umkehrung, Röntgenstrahlen nicht. — Mittels einer rotierenden Scheibe wurden die Belichtungszeiten variiert. Bei Expositionen von $^1/_{2000}$ Sekunde gelang die Umkehrung leicht; Blitzbelichtungen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{15000}$ Sekunde Dauer wurden angewandt; je länger belichtet wurde, desto schwerer kam die Umkehrung heraus, desto schwächer wurde sie, desto kleiner mußte die Intensität der Nachbelichtung sein. Wood vermutet eine Beziehung zwischen den beiden Belichtungsbedingungen, bei denen die Blitze gerade aufgehoben zu sein scheinen, und der von Nipher als Zero-Zustand beschriebenen neutralen Zone. Bei starker, kurzer Nachbelichtung tritt keine Umkehrung ein, doch kann auch ein einziger Funke die Umkehrung bewirken.

X-Strahlen-Eindrücke sind durch Nachbelichtung umkehrbar, wobei die Zeit ihrer Wirkung keinen wesentlichen Einfluß hat. X-Strahlen können die Funkenbilder zwar nicht umkehren, aber sie verhindern merkwürdigerweise deren Umkehrung bei einer zweiten Nachbelichtung mit Lampenlicht. Gleichzeitige Exposition bei Lampenlicht und Röntgenstrahlen vermindert die Wirkung jeder einzelnen Lichtquelle; eine Platte, auf die ein Eisenstück den Schatten beider Strahlungen warf, zeigte den einen heller, den andern dunkler als den von beiden getroffenen Hintergrund.

Die entwickelbare Veränderungen der Schicht bewirkenden Ursachen

lassen sich in eine Reihe ordnen, in der jede vorhergehende durch die nachfolgende aufgehoben und umgekehrt werden kann, nicht aber die nachfolgende durch die vorhergehende: Druck, Röntgenstrahlen, Lichtstöße (Blitze), Lampenlicht.

Becquerelstrahlen gaben unsichere Resultate; sie kehren Druckmarken um und ihre Eindrücke können durch Lampenlicht umgekehrt werden.

Boses mechanische Zugtheorie (Referate diese Zeitschr. I. 102. 103. 1903) würde die Phänomene so erklären, daß sie für die kurzen Lichtstöße einen negativen, für die Nachbelichtung einen positiven Zug annähme. Wenn Lichtstoß und Nachbelichtung sich gerade aufheben, wären beide Einwirkungen gleich, der negative Zug müßte erst aufgehoben werden, ehe der positive begänne. Die Platte müßte dann in denselben Zustand zurückkehren, den sie vor der Belichtung hatte, was nicht der Fall ist. (Unerklärt bleibt überhaupt, wieso die Blitzbilder, wo der positive Zug der Nachbelichtung minus dem negativen des Blitzes gewirkt hat, ebenso hell oder dunkel herauskommen können, wie der Hintergrund, wo nur der positive Zug der Nachbelichtung wirkte. Sehr wahrscheinlich hat man es nur mit Solarisationserscheinungen zu tun, so sehr diese Annahme bisher auch abgelehnt wurde. [Ref.]) Die Wirkungen der verschiedenen verändernden Ursachen scheinen ganz verschiedener Art zu sein.

Wenn nun in einem Spektrum die Linien umkehren und man nicht zweifellos Absorptionslinien vor sich hat, ist die Aufnahme unter Anwendung kleinerer Blenden zu wiederholen. Man kann dann gewöhnliche Solarisation erkennen, die verschwinden müßte. Andernfalls ist die Lichtquelle durch den rotierenden Spiegel zu analysieren; die Rotationsgeschwindigkeit soll mäßig sein. E. Englisch.

J. von Tugolessow. Beiträge zur Frage der chemischen Veränderungen unter dem Einflusse des Lichtes. (Phot. Corr. 1903. 594—603.)

Chlorsilber soll beim Belichten infolge Sauerstoffaufnahme aus der Luft eine Gewichtszunahme erfahren, ferner unter Zinnchlorürlösung im Licht nicht geschwärzt werden, wohl aber — und weit schneller als unter Wasser — in Wasserstoffsuperoxyd. Im Dunkeln erleidet Chlorsilber sowohl durch Cl_2O wie auch durch Ozon eine Schwärzung. Verfasser schließt hieraus, daß die Einwirkung des Lichtes auf Halogensilber zunächst in einer Oxydation zu einem Oxychlorid bestehe, welches durch energische Oxydationsmittel auch im Dunkeln gebildet wird. Dieses Oxychlorid ist — analog dem Superoxyd — sehr unbeständig und kann leicht unter Bildung von Silbersubchlorid oder Silber zersetzt werden. Da diese Reaktion beim Superoxyd durch Erhitzen auf 150^0 herbeigeführt wird, versuchte Verf. eine belichtete Kollodiumplatte durch Erhitzen sichtbar zu entwickeln, was auch gelang. — Ref. möchte dazu bemerken, daß die Erzeugung latenter Bilder durch Oxydationsmittel schon oft beschrieben worden ist; nach Versuchen, welche Herr W. Braun im physikalischen Institut zu Marburg ausführte und in einer bei der

Redaktion vorliegenden Arbeit beschrieben hat, sind Bromsilberplatten in Sauerstoffatmosphäre empfindlicher, als in Stickstoff; auch geben Sauerstoff und Ozon sichtbare Bilder auf Gelatineplatten wie auf bindemittelfreiem Bromsilber, welche durch nachfolgende Belichtung bedeutend verstärkt werden. Diese Versuche stehen in Übereinstimmung mit einigen Ergebnissen des Verf.; darf man demnach auch schließen, daß sich beim Belichten unter geeigneten Bedingungen ein Oxydationsvorgang abspielen kann, so erscheint es dem Ref. doch keineswegs angängig, einer Oxydation die Hauptrolle bei der photochemischen Wirkung auf Halogensilber zuzuschreiben, da diese Wirkung auch im Vakuum und in indifferenten Gasen auftritt; nicht einmal die Solarisation kann in einer Oxydation ihre Ursache haben, da sie ebenfalls nicht an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist. Ferner schwärzt sich Halogensilber auch unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, die Chlor aufnehmen können (wie z. B. Benzol). Das Ausbleiben der Schwärzung in Zinnchlorürlösung ist vielleicht auf oberflächliche Bildung einer komplexen Verbindung zurückzuführen. Aus diesen Gründen muß man als wesentlichsten photochemischen Vorgang ohne Frage die Photodissoziation des Halogensilbers in Silber (oder Silbersubhaloid) und Halogen betrachten.

Die Angabe des Verf., daß Chlorsiber beim Belichten eine Gewichtszunahme zeige, steht in Widerspruch mit den Untersuchungen von Hitchcock, welcher einen der mit HNO_3 ausziehbaren Silbermenge proportionalen Gewichtsverlust infolge Chlorabspaltung nachweisen konnte. Über die Frage, ob das geschwärzte Produkt überhaupt sauerstoffhaltig sei, gehen die Angaben der Forscher (z. B. Richardson und Baker) auseinander. (Vgl. hierzu Ostwald, Lehrbuch II, 2. 1077. 1893). Bei der Entwicklung belichteter Kollodiumplatten durch Erhitzen muß wohl auch an das bei höherer Temperatur vielleicht nicht unbeträchtliche Reduktionsvermögen des Kollodiums gedacht werden.

Bemerkt sei ferner noch, daß der Verf. photochemische Oxydationswirkungen auch bei Merkurosalzen beobachtet hat, und daß nach seinen sensitometrischen Versuchen Jodsilberpapier lichtempfindlicher sein soll, als Bromsilberpapier. K. Schaum.

A. Reiss, Einwirkung von Gasen und Dämpfen auf das latente Bild. (Revue Suisse de Phot. XV. 6. 1903. Phot. Mitt. 1903. 286—290.)

Die Einwirkung verschiedener Dämpfe bei Zimmertemperatur auf die belichtete Platte ergab folgendes Verhalten derselben beim Entwickeln:

Schwefelwasserstoff (1 Stunde). Auf der Schichtseite, die schon vor der Entwicklung eine graue metallische Oberfläche zeigte, erscheint kein Bild, wohl aber auf der Glasseite; nach dem Fixieren ist dasselbe in der Durchsicht mit starkem Gelbschleier erkennbar.

Chlor (aus Chlorkalk!) ($1^1/_2$ Std.) Die Platte kommt schneller, als die Kontrollplatte.

Brom ($1^1/_2$ Std.) Das Bild erscheint viel langsamer und schwächer, als die Kontrollplatte.

Jod (8 Stdn.) Das Bild kommt wenig langsamer, als auf der Kontrollplatte, bleibt jedoch schwach; nach dem Fixieren zeigt es große Brillanz.

Chlorwasserstoff (1 Std.) Das Bild kommt schwach und verschleiert.

Eisessig (1 Std.) Dichtes Bild mit starkem Schleier.

Kohlendioxyd (1 Std.) Das Bild erscheint gleichzeitig mit der Kontrollplatte, ist aber stark verschleiert.

Ammoniak (1 Std.) Das Bild kommt schwächer als auf der Kontrollplatte, nach dem Fixieren ist kein wesentlicher Unterschied erkennbar.

Formalin ($1^1/_2$ Std.) Schwaches Bild.

Chloroform (1 Std.) Das Bild kommt langsam und verschleiert.

Terpentinöl (3 Stdn.) Kein Unterschied gegen die Kontrollplatte (? Ref.) Nach 24 Stdn. völlig verschleiertes Bild.

Zigarrenrauch (1 Std.) Das Bild kommt langsamer und weniger dicht als auf der Kontrollplatte.

Aus diesen Versuchen ergeben sich einige Winke über das Aufbewahren von Negativen in Laboratorien etc. K. Schaum.

A. Reiss. Weiteres über die Einwirkung von Dämpfen auf das latente Bild. (Revue Suisse de Phot. 1903. 7. Phot. Mitt. 1903. 305.)

Bei der Fortsetzung seiner früheren Versuche (vgl. vorstehendes Referat) hat Verf. gefunden, daß Äthyl- und Amylalkoholdampf nicht schleiernd, aber gerbend auf die Schicht wirken. Die Dämpfe von Jodoform, Blausäure, Benzoesäure und Benzoylchlorid schwächen das latente Bild mehr oder weniger. Durch Joddampf konnte keine völlige Zerstörung desselben erzielt werden. K. Schaum.

E. Valenta. Absorption und Sensibilisierungsvermögen einiger gelber Farbstoffe im äußersten Violett und im Ultraviolett. (Phot. Corr. 1903. 483—486.)

Zur Untersuchung der Absorption und der sensibilisierenden Wirkung verwendete Verf. einen Spektrographen mit Rowlandschem Konkavgitter; als Lichtquelle diente Sonnenlicht, das Licht des Funkens zwischen Elektroden aus der Ederschen Legierung (Zn, Cd, Pb) oder der Flammbogen eines Gleichstromes von 110 Volt zwischen Eisenelektroden. Die Absorptionsverhältnisse lassen sich bei Anwendung der künstlichen Lichtquellen bis λ cr 210 verfolgen, während man mit Sonnenlicht nur bis λ cr 300 gelangt. Es ergab sich, daß Titangelb, Thiazolgelb und Nitrophenin breite Bänder über Blau und Violett (resp. Ultraviolett) zeigen, und relativ wenig sensibilisieren. Dagegen besitzen Acridingelb, Baumwollgelb und Kanariengelb scharfe Absorptionsstufen und wirken gut sensibilisierend. Nitrosodimethylanilin und Triamidoazobenzol besitzen im Violett Absorptionsbänder und erweisen sich als Sensibilisatoren; letzterer Farbstoff gibt bei kurzer Belichtung ein kräftiges Sensibilisierungsband von $D\ ^1/_5 E$ bis $b\ ^1/_2 F$, bei längerer Exposition ein geschlossenes Band von D bis h. Die untersuchten Farbstoffe unterschieden sich weniger in ihren Absorptionsverhältnissen im sichtbaren Teil des Spektrums, wohl aber durch ihre Absorption im Ultraviolett. K. Schaum.

A. Frhr. von Hübl. Untersuchungen über die Sensibilisierung durch Farbstoffe. (Eders Jahrbuch 1903. S. 128. Sep. v. Verf.)

Die von Eder ausgesprochene und von Frhr. v. Hübl experimentell bestätigte Annahme, daß ein Farbstoff Bromsilber nur dann sensibilisiere, wenn er das Bromsilberkorn färbe, war von Herrn Lüppo-Cramer „nicht wiedergefunden" worden. Die neuen Versuche mit alkoholischen und wässerigen Lösungen von Eosin, Cyanin, Äthylviolett und Chinolinrot bestätigen die ältere Angabe. Die alkoholischen Lösungen färben weniger und sensibilisieren fast gar nicht; entfärbende Mittel, wie Ammoniak, Bromkalium vernichten die Empfindlichkeit des Bromsilbers für langwellige Strahlen. In wässerigen Lösungen ist der Dissoziationszustand des Farbstoffs für die Bildung der festen Lösung mit dem Bromsilber vermutlich günstiger. Englisch.

J. Gaedicke. Über Doppelsalze von Silber- und Natriumthiosulfat. (Vortrag, gehalten auf dem V. Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin. Photogr. Wochenbl. 1903, 226—230.)

Verfasser beschreibt 9 „Doppelsalze", welche bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf verschiedene Silberverbindungen entstehen. (Es handelt sich bei diesen Körpern natürlich nicht um eigentliche Doppelsalze, sondern um „komplexe Verbindungen", da ja die meisten charakteristischen Reaktionen des Silberions in den Lösungen dieser Salze ausbleiben. Das Silber ist in dem komplexen Anion $AgS.SO_3'$ enthalten, welches so wenig in die Ionen $Ag^{\cdot}$ und S_2O_3'' zerfällt, daß die Silberionen nur durch Sulfhydrylionen nachgewiesen werden können, während z. B. beim Zusatz von Halogensalzen das Löslichkeitsprodukt des Halogensilbers nicht überschritten wird.) Es erscheint bemerkenswert, daß aus den verschiedenen Silberverbindungen (Haloide, Nitrat, Silberoxydammoniak) so verschiedene komplexe Körper erhalten werden, und daß aus Bromsilber je nach dem Gehalt der Lösung an Bromkalium 3 verschiedene Salze entstehen. Wenn die Analysenresulate (trotz der Differenzbestimmung des Wassers) nicht dagegen sprächen, könnte man auf die Vermutung kommen, daß manche der beschriebenen Verbindungen, z. B. das 32 Molekeln Kristallwasser enthaltende, sich im Licht färbende komplexe Salz aus Jodsilber, noch Halogen enthielten. — Da aus Silbernitrat eine sehr leicht zersetzliche Verbindung entstehen kann, empfiehlt Verf., beim Auskopierprozeß alles Silbernitrat vor dem Fixieren auszuwaschen, resp. durch Kochsalzlösung in Chlorid überzuführen. Da die beschriebenen Verbindungen sehr empfindlich gegen Säure sind, ist es nötig, einen Säuregehalt des Kopierpapiers durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (nach dem Kochsalzbad) und darauf folgendes Wässern zu entfernen. Verf. betont noch den Vorteil der sauren Fixierbäder, ein Gehalt an saurem Sulfit erhöht die Haltbarkeit der beschriebenen Salze in Lösung (wie bekanntlich auch die des Thiosulfats selbst, was aus dem Gesetz des beweglichen Gleichgewichts folgt, da beim Zerfalle des Thiosulfations Sulfition und Schwefel entsteht).

K. Schaum.

Entladungen, elektrische Wellen. Elektronen.

B. Walter. Über die Entstehungsweise des Blitzes. (Jahrbuch der Hamburg. wissensch. Anstalten XX. 1—37. 1903 (mit 5 Tafeln) und Ann. Phys. 10. 393—407. 1903.)

Der Verfasser hat eine Reihe sehr gut gelungener Aufnahmen von Blitzen gemacht. Dabei war der Apparat durch ein Uhrwerk in langsame Rotation um eine annähernd vertikale Achse versetzt. In den Aufnahmen sind demnach die zeitlich aufeinander folgenden Stadien des Blitzes voneinander getrennt.

Das wichtigste Resultat, welches aus diesen Aufnahmen folgt, ist, daß eine weitgehende Analogie besteht zwischen dem Verlauf des Blitzes und demjenigen der Entladung großer Induktorien, und zwar hauptsächlich in folgenden zwei Punkten:

1. Bei der Entladung großer Induktorien gehen, wie der Verfasser früher[1]) festgestellt hatte, der eigentlichen Hauptentladung gewöhnlich eine Reihe schwächerer *Vorentladungen* voraus. Diese bahnen gewissermaßen der folgenden Hauptentladung den Weg insofern, als die Hauptentladung in der Regel genau in demselben Wege erfolgt, den die Vorentladung — oder, falls sie aus mehreren Zweigen besteht, ein Zweig derselben — genommen hatte. Es scheint, daß der Luftweg, durch den die Vorentladung gegangen war, durch diese ein besonders hohes Leitvermögen erhält und die Hauptentladung dann diesen Weg geringsten Widerstandes benützt. Dasselbe Verhalten hat nun der Verfasser bei einer Reihe von Blitzen gefunden.

2. Bei Induktorentladungen liefert eine einzige Unterbrechung des Primärstroms unter Umständen nicht nur eine einzige Entladung, einen einzigen Funken der Sekundärspule, sondern mehrere aufeinander folgende sog. *Partialentladungen*. Auch diese Partialfunken zeigen in der Regel die Eigenschaft, daß jeder genau in der Bahn des vorhergehenden verläuft. Dasselbe Verhalten war schon früher von Blitzen nachgewiesen worden. Dem Verfasser sind aber einige Aufnahmen gelungen, welche dieses Verhalten besonders gut illustrieren. Eine dieser Aufnahmen zeigt insbesondere, daß, falls die Partialentladungen Seitenzweige (Verästelungen) haben, auch diese bei aufeinander folgenden Partialentladungen genau dieselben Bahnen besitzen.

Über die Frage, ob die Entladungen der Gewitterwolken oszillatorisch oder aperiodisch sind, ist aus den Aufnahmen nichts zu entnehmen. Dafür war die Rotationsgeschwindigkeit des Apparates wohl viel zu gering. Zenneck.

Mansergh Varley. Über die photoelektrische Entladung von metallischen Oberflächen in verschiedenen Gasen. (Proc. Royal Soc. 72. 11—12. 1903.)

Als einigermaßen konstante Lichtquelle diente der parallel zu drei Leydener Flaschen geschaltete Funke eines Induktoriums, der zwischen

1) Wied. Ann. **66.** 636. 1898; **68.** 776. 1899.

Eisenspitzen übersprang. Die Ströme wurden gemessen zwischen einer Zinkplatte und einem feinen Gitter, das als positive Elektrode diente, und durch das das Licht hindurchging. Diese Elektroden waren in ein Messinggefäß mit Quarzfenster eingeschlossen. Die erhaltenen Kurven zeigen, daß bei Drucken von über 1 mm der Strom zuerst mit dem Potential stark anwächst, dann weniger und wenn ein gewisses kritisches Potential erreicht ist, wieder schneller. Die Intensität im unteren Kurventeil wuchs auf das zwanzigfache, wenn der Druck von der Atmosphäre auf ein 1 mm reduziert wurde. Unterhalb dieses Druckes nahm die Intensität wieder ab, um sich einem Grenzwert zu nähern. Bei höherem Druck verhalten sich die Stromstärken in Kohlendioxyd und Wasserstoff, bezw. Luft wie 1,75 : 1 bezw. 1,3 : 1. Bei niedrigeren Drucken macht sich die Ionisation geltend und die Wirkungen werden andere. Trotzdem waren die Kurven auf Grund der Ionentheorie zu erklären, qualitativ und quantitativ. E. Englisch.

Photographische Optik.

W. Zschokke. Doppel-Anastigmat für Reproduktionen mit vermindertem sekundärem Spektrum. Mitt. d. opt. Anst. C. P. Goerz, Friedenau. (Phot. Corr. 1903.)

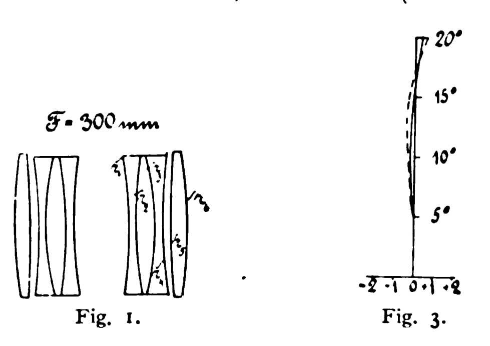


Fig. 1. Fig. 3.

Zschokke und F. Urban suchten unter Zugrundlegung des Typus *B* des Doppelanastigmaten mit vier getrennt stehenden Linsen ein Reproduktionsobjektiv mit vermindertem sekundärem Spektrum. Da es sich um große Brennweiten handelt, wurde die Öffnung auf $f/11$ verkleinert. Gerechnet wurde ein achsenparalleles Strahlenbüschel durch die Hinterlinse: die Korrektur des ganzen Objektivs weicht dann von der derHinterlinse wenig ab und stimmt mit ihr überein, wenn ein Büschel das Objektiv symmetrisch durchläuft, wie es bei Reproduktionen in gleicher Größe der Fall ist.

Fig. 2.

Mit dem Vierlinser aus extra leichtem Flint und schwerem Baryt-Crown war die Korrektur nicht möglich; *G* wird wegen der stärkern relativen Dispersion der negativen Linse in der Achse

über F, am Rand über C hinaus abgelenkt. Auch die Verkittung der negativen Flintglaslinse mit einer Crownglaslinse von hoher Brechung und geringer Zerstreuung gab nicht das Optimum der Korrektur, obwohl bei 700 mm Brennweite und $f/_{15}$ die Einstellungsdifferenz die Schärfe nicht mehr beeinträchtigte. Nun wurde die Crownglaslinse von Flintglas umschlossen, so daß die Objektivhälfte folgende Werte hat:

Zweilinsensystem F = 100. (Fig. 1.)

$r_1 = -16,67$
$d_1 = 0,3$ Fernrohrflint
$r_2 = +16,67$
$d_2 = 0,7$ schwerstes Baryt-Crown
$r_3 = -10,31$
$d_3 = 0,3$ Fernrohrflint
$r_4 = +20,28$
$d_4 = 0,3$ Luft
$r_5 = +40,48$
$d_5 = 0,55$ schwerstes Baryt-Crown
$r_6 = -17,34$

Abstand der Blendenmitte 1,0.

Optische Eigenschaften der verwendeten Glasarten.

Glasart	n_D	C bis F	ν	D bis F	F bis G'
Fernrohrflint	1,52210	0,01022	51,1	0,00721 0,705	0,00585 0,572
Schwerstes Baryt-Crown	1,61546	0,01115	55,2	0,00787 0,706	0,00639 0,573

Tabelle der Schnittweitendifferenzen.

Einfallshöhe	$p_C - p^0_D$	$p_D - p^0_D$	$p_F - p^0_D$	$p_{G'} - p^0_D$
0	−0,008	0,000	−0,013	−0,037
1,7	−0,050	−0,020	+0,012	+0,024
2,3	−0,052	−0,008	+0,078	+0,118

Tabelle der astigmatischen Bildfehler.

ω	Δ aeq.	Δ mer.	$^1/_2$ (Δ aeq. + Δ mer.)
13° 59′	−0,12	+0,46	−0,29
18° 36′	+0,11	+0,17	+0,14

Die Randstrahlen bleiben zwar etwas überkompensiert, aber die erreichte Korrektur soll ausgezeichnet (s. Fig. 2), die Bildfeldebnung vollkommen sein (s. Fig. 3).

E. Englisch.

H. Cousin. Über den Lichtverlust in Objektiven. (Bull. Soc. Franc. de Phot. XIX. 103—107. 1903.)

Beschränkt man sich auf die nahe der Achse fast senkrecht einfallenden Strahlenbüschel, so darf der Lichtverlust durch Reflexion nach der Fresnelschen Formel gleich $(m - n)^2 : (m + n)^2$ angenommen werden, wo m und n die Brechungsindices der Medien bedeuten. Wird diese für Gläser zwischen 1,5 und 1,7 angenommen, so ist der Reflexionsverlust an einer Kittfläche höchstens gleich $^8/_{1000}$; der Verlust an einer an Luft grenzenden Fläche beträgt zwischen 4 und 6 %. Der Lichtverlust durch Absorption in den Gläsern muß auf experimentellem Wege ermittelt werden; durch eine Lochkamera mit 0,3 mm Öffnung und die zu prüfenden Objektive wurde ein nach Süden gerichteter Schirm in gleicher Größe aufgenommen. Höchstens 7 Minuten verflossen zwischen den beiden Expositionen. Aus den bekannten Konstanten der Objektive ergibt sich der Lichtverlust. Er wurde gefunden für ein Objektiv A aus 2 Elementen, 15 mm Dicke auf der Achse und 110 mm f zu 61 %, für ein Objektiv B aus 4 getrennten Linsen, 48 mm Gesamtdicke und 208 mm f zu 62 %. Bei Verwendung orthochromatischer Lumièreplatten wurden die Verluste A 67 % und für B 50 %. Eine Glasplatte von 0,1 mm Dicke gab auf orthochromatischen Platten 0,12 % Lichtverlust, ein Satz von 9 solcher nicht verkitteter Platten 55 % Verlust. Den durchgehenden Anteil bezeichnet Verf. als Durchlässigkeitskoëffizient. Die Methode ist mangelhaft und läßt sichere Schlüsse nicht zu, insbesondere wegen ungleicher Absorptlon nicht auf die verhältnismäßige Lichtstärke der verkitteten und getrennt stehenden Systeme. Die zweite Bestimmung mittels orthochromatischer Platten ist in starkem Verdacht eines Irrtums, wenigstens eines Druckfehlers. Englisch.

K. Martin. Über den Lichtverlust in Objektiven. (Photogr. Wochenbl. 313—314. 1903.)

Verf. wendet sich gegen den oben genannten Mangel; er berechnet für einen achtlinsigen Rietzschelanastigmaten den Reflexionsverlust auf 19,4 %; für einen unverkitteten Buschanastigmaten auf 31,1 %. Das sind zwar nur 11,7 % mehr, aber doch das $1^1/_2$fache des vorigen Verlustes. Es wird nun behauptet, die Linsen absorbierten mindestens so viel, als diesem vergrößerten Reflexionsverlust entspreche. E. Englisch.

Physiologische Optik.

A. Pflüger. Über die Farbenempfindlichkeit des Auges. (Ann. d. Phys. 9. S. 185. 1902.)

Es wurden zunächst für eine Reihe von Wellenlängen die Lichtmengen festgestellt, bei welchen die letzte Spur eines Lichteindrucks im völlig dunkeladaptierten Auge verschwindet (bekanntlich kommt bei derartig geringen Lichtintensitäten mit Ausnahme des roten Lichts eine Farbenwahrnehmung nicht mehr zustande, sondern nur noch ein grauer Schimmer). Unter Berücksichtigung der Energieverteilung im Spektrum der benutzten Lichtquelle (Nernstsche Glühlampe), jedoch ohne Rücksicht auf selektive Absorptionen im Innern des Auges, wurden aus den fest-

gestellten Lichtmengen die zur Wirkung gekommenen Energiemengen berechnet. Zur Variation der Lichtmengen dienten die Verschiebung der Lampe auf einer optischen Bank, ein rotierender Sektor, und Veränderung der Kollimatorspalte. Die Empfindlichkeit des Auges wird gleichgesetzt dem reziproken Wert der berechneten Energiemengen. Sie „ist am größten für den Spektralbereich $\lambda = 495 \mu$ bis $\lambda = 525 \mu$. Sie kann für $\lambda = 717 \mu$ den 33000sten, für $\lambda = 413 \mu$ den 60. Teil des Wertes im Grün betragen". H. Breyer.

Technisches Repertorium.

Ernesto Baum. Über die Verwendbarkeit alter, schleiernder Chlor- und Chlorbromsilber-Platten durch physikalische Entwicklung. (Phot. Mitt. 1903. 195—198.)

Zwei Jahre alte Diapositivplatten, die bei „chemischer" Entwicklung einen starken Randschleier gaben, ließen sich nach Lüppo-Cramers Vorschrift „physikalisch" entwickeln, ohne zu schleiern. Allerdings belegte sich der Rand mit Silberschlamm, doch konnte dieser leicht durch Reiben entfernt werden. K. Schaum.

E. Hrudnik. Über die Herstellung direkter positiver Kopien auf Auskopierpapieren nach Diapositiven und jene von direkten Photochromien. (Phot. Corr. 1903. 544—546.)

Durch Belichten geschwärztes Celloidinpapier wird, wie schon Lassaigne (1839) beobachtet hat, nach Behandeln mit Jodiden im Licht wieder entfärbt; hierauf gründet Verf. eine Methode zur Herstellung positiver Kopien nach Diapositiven; stark angelaufenes Celloidinpapier liefert gute Resultate unter Anwendung des Auskopierprozesses; Gelatine-Emulsionspapier (Aristopapier) gibt nach schwachem Anlaufenlassen die besten Bilder durch Entwicklung. — Werden im Licht geschwärzte und dann mit Jodiden behandelte Emulsionskopierpapiere unter einem farbigen Transparent belichtet, so erhält man ein farbiges Bild, meist in den Komplementärfarben des Originals. K. Schaum.

Kleine Mitteilungen.

K. Schaum. Elektrolytische Wirkung der Becquerelstrahlen.

Setzt man eine Silbernitratlösung, die in einem zur Erde abgeleiteten Platintiegel enthalten ist, den von 1 mg Radiumbromid ausgehenden (β- und γ-)Strahlen aus, so überzieht sich die Flüssigkeitsoberfläche allmählich mit einer, nach neun Stunden deutlich sichtbaren, metallisch glänzenden Haut. Parallelversuche zeigen, daß nicht etwa eine Wirkung des Ozons (Superoxydbildung) die Ursache dieser Abscheidung ist. Es scheint demnach wahrscheinlich, daß die negativen Elektronen die positiven Silberionen entladen, während die negativen Nitrationen ihre Ladung an die Erdleitung abgeben. Am Platintiegel war in der Tat die Bildung kleiner Gasblasen zu beobachten. Diese Versuche über Elektrolyse an Lösungen durch Becquerelstrahlen sollen fortgesetzt und auch auf Kathodenstrahlen etc. ausgedehnt werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 2.

Über Wellenlängen-Normalen.

Von H. Kayser.

Als Rowland sein Verzeichnis von spektroskopischen Normalen erscheinen ließ, war der Fortschritt so enorm gegen alles früher Geleistete, schien die Sorgfalt der Arbeit so groß und die instrumentellen Hilfsmittel so vortrefflich, daß man glauben konnte, für viele Jahrzehnte, wenn nicht für immer, sei das Fundament aller Messungen gegeben. Eine erste, aber noch unbedeutende Erschütterung erhielt dieser Glaube, als Michelson seine unübertrefflichen absoluten Bestimmungen der Wellenlänge dreier Cd-Linien ausgeführt hatte. Daß die Zahlen ihrem absoluten Werte nach ziemlich weit von den Rowlandschen abwichen, konnte niemanden wundern, der die neuesten Bestimmungen von Wellenlängen mit dem Gitter durch Müller und Kempf, Kurlbaum, Bell kritisch gelesen hatte. Da ergab sich ganz evident die Unbrauchbarkeit der Gitter zu solchem Zweck; allenfalls 0,1 A läßt sich mit ihnen erreichen. Ein Fehler in dem absoluten Werte der Wellenlängen ließ sich also erwarten, und er war gleichgültig. Aber vergleichen wir die beiden Angaben:

Michelson . .	6438,472	5085,824	4799,911
Rowland . . .	6438,680	5086,001	4800,097
Differenz . . .	0,208	0,177	0,186

so sieht man, daß die Differenzen nicht proportional der Wellenlänge sind, wie es sein müßte. Nimmt man die Differenz der mittleren Linie als richtig, so sollten die beiden andern sein: 0,222 und 0,166, d. h. die erste Rowlandsche Linie ist um 0,014 Å zu klein, die dritte um 0,020 Å zu groß, falls man annehmen darf, daß sich die drei Linien durch Druck im gleichen Verhältnis ändern.

Bei dieser ersten Probe zeigte sich somit, daß Rowlands Zahlen nicht nur dem absoluten Werte nach, sondern auch relativ

erheblich ungenauer waren, als man allgemein annahm; denn nach Rowlands Angabe sollten die Fehler nicht mehr als 0,005 Å nach oben und unten betragen. Indessen war damit das Vertrauen noch nicht erschüttert; man konnte denken, daß wohl einzelne wenige unter den vielen Rowlandschen Zahlen zufällig etwas größere Fehler hätten, daß unglücklicherweise gerade diese beiden Cd-Linien solche Ausnahmen bildeten, daß aber im ganzen das Rowlandsche System doch die beanspruchte Genauigkeit haben könne.

Demjenigen, der viel Messungen nach diesem System ausführte, wie ich es tat, mußten freilich bald Bedenken aufstoßen; gar zu häufig fand man, daß bei Bestimmung derselben Linie aus verschiedenen Normalen sich Differenzen ergaben, die 0,001—0,002 Å erreichten. Ich habe daher versucht, das Rowlandsche System in sich auszugleichen und glaube ein wesentlich besseres System von Eisennormalen erhalten zu haben. Aber in ihm sind die Fehler nur lokal ausgeglichen; wenn Rowland auf größere Strecken auf und ab schwankt, so macht mein System diese Schwankungen mit, vielleicht in etwas vermindertem Maße. Die viel schwerere Aufgabe, mit Hilfe der Koinzidenzmethode ein System nun zu schaffen, habe ich dreimal versucht, aber immer wieder aufgegeben, da ich kein dafür passendes Gitter besaß. Alle drei Versuche, bei denen ich, von den D-Linien ausgehend, kurze Wellenlängen bestimmte (erste und zweite Ordnung), dann aus ihnen in dritter Ordnung Linien bei 4500 Å in zweiter Ordnung ermittelte, ergaben diese Linien um etwa 0,02 Å anders, als Rowland sie angab. So war mein Vertrauen in Rowlands System stark gedämpft, aber da ich zu einer vollen Durchführung der Koinzidenzmethode auch die vierte, womöglich die fünfte Ordnung hätte heranziehen müssen, was mein Gitter mit 20000 Linien pro inch nicht zuließ, konnte ich mit Bestimmtheit nicht aussagen, daß Rowlands System in sich unrichtig sei.

Das haben nun Fabry und Perot getan, die nach einer Interferenzmethode zahlreiche Linien des Eisenbogens und der Sonne gemessen haben, freilich nur im sichtbaren Spektrum. Aus ihren Zahlen ergibt sich, daß das Rowlandsche System erhebliche innere Schwankungen besitzt, daß es somit den heutigen Ansprüchen nicht genügt. Mit einem fehlerlosen System könnte man alle schärferen Linien — und 99 % aller Linien lassen sich scharf erhalten — bis auf wenige Tausendstel einer Å ermitteln; nur die unsicheren Normalen verhindern das. Ich bin überzeugt, daß die viel größeren

Differenzen, welche verschiedene Beobachter für dieselbe Linie erhalten, zum großen Teil darauf beruht, daß sie von verschiedenen Normalen ausgehen, die nicht zu einander stimmen.

Es ist daher eine dringende Aufgabe, bessere Normalen zu schaffen, damit nicht weiter unnütze Arbeit gemacht wird. Denn darüber muß man sich klar sein, daß fast alle bisherigen Bestimmungen, meine eigenen selbstverständlich eingeschlossen, wertlos sind, sobald es sich um eine Genauigkeit von 0,01 Å handelt, da fast in keiner Abhandlung angegeben ist, aus welchen Normalen jede einzelne Linie bestimmt ist; nur die Hasselbergschen Arbeiten würden eine nachträgliche Korrektur gestatten.

Wenn man an eine so fundamentale Arbeit herangeht, wird es zunächst nötig sein, festzustellen, woher die Rowlandschen Fehler rühren können. Dann wird man sorgfältig den Weg zu überlegen haben, auf dem die besten Resultate zu erzielen sind. Diese beiden Punkte will ich im folgenden erörtern.

Zunächst ist es klar, daß Rowlands *Messungen* nicht falsch gewesen sein können; seine Meßvorrichtung ist vorzüglich, seine und Jewells Fähigkeit, exakt zu messen, über allen Zweifel erhaben, seine Platten ausgezeichnet. Also muß in der Methode der Fehler liegen. Ich glaube, sein Fehler war, daß er Bogen- und Sonnenspektrum zusammengeworfen hat. Er wußte damals noch nicht, daß die Sonnenlinien unregelmäßig verschoben sind, und hat die Lage entsprechender Linien für identisch gehalten. Schon der erste Schritt, die D-Linien des Sonnenspektrums allem zugrunde zu legen, war falsch. Leider hat Rowland sein Vorgehen nicht detailiert beschrieben, so daß man nicht recht weiß, was er gemacht hat; aber Jewell[1]) sagt: Bei Messungen für Rowlands standards habe er bemerkt, daß die Bogenlinien gegen die Sonnenlinien meist nach Violett verschoben seien. „As Professor Rowland was not convinced that the displacement was due to any other cause than the accidental movement of the apperatus, when changing from the spectrum of the Sun to that of the arc, the displacement was treated as due to this cause and the wave-lengths of all metallic lines conected for the average displacement of the stronger „impurity lines" (generally iron) opon the plate, thus reducing them to an approximate agreement with the corresponding solar lines."

1) L. E. Jewell, The coincidence of solar and metallic lines. Astrophys. J. 3. p. 89—113. 1896.



Es sind also die einzelnen Teile des Spektrums willkürlich verschoben worden, und da bei Anwendung der Koinzidenzmethode von einem solchen Stück auf ein anderes übergegangen wurde, vielleicht mit abermaliger Verschiebung, so können sich die Fehler gehäuft haben, aber in garnicht übersehbarer Weise über das Spektrum verteilt sein.

Wenn wirklich dieser Grund die Fehler Rowlands veranlaßt hat, so wäre er bei einer Wiederholung der Arbeit leicht zu vermeiden; es ist heute, wo wir dank der Arbeiten von Jewell, Humphreys, Mohler wissen, daß Druck die Linien verschieben kann, und daß in der Sonne solche Verschiebungen vorhanden sind, selbstverständlich, daß man sich für Normalen ausschließlich auf den Bogen beschränken wird.

Aber es kann noch ein zweiter Grund vorliegen, der weit bedenklicher wäre, nämlich die Ungültigkeit der Koinzidenzmethode. An ihrer theoretischen Grundlage ist natürlich nicht zu zweifeln; aber wie die Möglichkeit absoluter Bestimmungen an den Fehlern der Gitter scheitert, könnte auch die Koinzidenzmethode an ihnen scheitern. Wirklich hat kürzlich Michelson einen möglichen Fehler der Gitterteilung angegeben, der auf Linien verschiedener Ordnung verschieden stark wirkt, d. h. die Koinzidenzmethode unbrauchbar macht, und es ist sehr gut möglich, daß andere Fehler in der gleichen Richtung wirken können.

Somit stehen wir vor der ersten Aufgabe, zu untersuchen, ob die Koinzidenzmethode überhaupt zuverlässig ist; wenn das nicht der Fall ist, wie ich gleich zeigen werde, haben wir zu untersuchen, ob wenigstens einzelne Gitter frei von den betreffenden Fehlern sind.

Wir wollen annehmen, wir hätten ein solches Gitter gefunden. Welches wird dann der beste Weg sein, um im ganzen Spektrum standards zu ermitteln? Man könnte von einer beliebigen Wellenlänge ausgehen, z. B. von einem beliebigen Wert der D-Linien. Aber die Arbeit wird ungemein erleichtert, namentlich die Benutzung hoher Ordnungen, die sich nicht mit allen Gittern erhalten lassen, umgangen, wenn man von mehreren Linien ausgeht, die aber dann auf anderem Wege zuverlässig bestimmt sein müssen. Man könnte also z. B. von den drei Cd-Linien Michelsons ausgehen. Da aber dies Vakuumlinien sind, wäre schon der erste Schritt mangelhaft; wir wissen nicht mit voller Sicherheit, ob diese drei Linien sich bei Atmosphärendruck im gleichen Maße verschieben; außerdem würden

unsere Zahlen, absolut genommen, falsch werden, wenn wir die Wellenlängen des Vakuums für die des Bogens setzten, was freilich wenig in Betracht käme. Wir sind aber in einer viel günstigeren Lage dadurch, daß Perot und Fabry eine Anzahl Eisenlinien des Bogens an die Michelsonsche Cd-Linie mit Hilfe der genaueren Interferenzmethode angeschlossen haben. Wenn wir uns davon überzeugen können, daß diese Zahlen richtig sind, so wäre also der bei weitem beste Weg, von ihnen ausgehend mit der Koinzidenzmethode zu arbeiten; es genügen dann die drei ersten Ordnungen, und es würde nicht allzu schwierig sein, ein zusammenhängendes System von standards zwischen 2000 A und 7000 Å aufzustellen, dessen sämtliche Linien bis auf wenige Tausendstel A relativ, wahrscheinlich auch absolut richtig sind.

Hartmann hat einen anderen Weg vorgeschlagen; er hat ein kompliziertes System von Korrekturen berechnet, welches an Rowlands Zahlen anzubringen ist. Ich halte diesen Weg nicht für richtig; er ist unter allen Umständen sehr bedenklich und garantiert uns nirgends die gewünschte Genauigkeit. Wir haben eben keine Kenntnis darüber, wo und wie weit Rowland die einzelnen Teile verschoben hat; die wenigen Linien, welche Fabry und Perot bestimmten, genügen, zu zeigen, daß Schwankungen vorhanden sind, aber sie sind z. B. nicht imstande, wirkliche Diskontinuitäten — von deren Vorhandensein ich überzeugt bin — erkennen zu lassen. Ferner würden einzelne größere Fehler immer bestehen bleiben, kurz, der Hartmannsche Weg scheint mir einer zu sein, den man betreten müßte, wenn gar kein anderer übrig wäre; man müßte sich dann aber klar darüber sein, daß man doch nur Stückwerk schafft.

Wenn es also möglich ist, bin ich der Ansicht, daß man tabula rasa machen soll; statt die halbbekannten Fehler durch Korrekturen zu verbessern, die unbekannten stehen zu lassen, soll man ein ganz neues System schaffen. Dessen absoluter Wert ist natürlich gleichgültig; ob man für die D-Linien schließlich den sich aus Michelsons Cd-Linie ergebenden absolut richtigen Wert nimmt, oder den von Rowland ziemlich willkürlich gewählten, ist Geschmackssache. Da man von Perot und Fabry ausgeht, erhält man direkt natürlich die absolut richtigen Werte, und mir scheint es logischer, bei ihnen zu bleiben.

Die zunächst vorliegenden Aufgaben sind also: 1. festzustellen, ob die Koinzidenzmethode immer oder wenigstens für einzelne Gitter

brauchbar ist; 2. zu untersuchen, ob die Zahlen von Fabry und Perot unter sich richtig sind.

Ich glaube aus der ganzen Art der Arbeiten der beiden Herren den Schluß ziehen zu können, daß sie richtig sind. Bei einer so fundamentalen Aufgabe ist aber ein Beweis nötig, der nur durch eine Wiederholung der Messungen geliefert werden kann. Mit einer solchen ist jetzt in meinem Institut Dr. Everstein beschäftigt, und ich hoffe, er wird zu einem günstigen Resultat gelangen; allein die Aufgabe ist sehr schwierig und setzt lange Erfahrung voraus, und so kann es noch eine Weile dauern, bevor sie gelöst ist.

Die Richtigkeit der Zahlen plausibel machen kann man aber auch auf einem anderen Wege, indem man mit Hilfe der Koinzidenzmethode aus einigen der Linien die anderen ermittelt; ergeben sich die richtigen Werte, so kann man wohl die Genauigkeit der Perot-Fabryschen Zahlen annehmen und darauf weiter bauen.

Nach dieser Methode hatte ich zu arbeiten begonnen, bevor ich durch den Aufsatz von Michelson an der Koinzidenzmethode zu zweifeln gelernt hatte. Dr. Konen hatte in meinem Institut ein Gitter von $5^1/_2$ Zoll, auf Rowlands dritter Maschine mit 16000 Linien pro Zoll geteilt, $6^1/_2$ m Krümmungsradius, vorzüglich montiert, mit welchem man auch Aufnahmen in fünfter Ordnung erhält. Dr. Konen verdanke ich auch die benutzten Platten. Ich wollte so vorgehen:

1. Photographiert man die Linien von Fabry und Perot 4736 und 4859 in dritter Ordnung, so erhält man in vierter die Wellenlängen 355—363 $\mu\mu$. 2. Photographiert man 355—363 in dritter Ordnung, so erhält man in zweiter Ordnung 532—544 $\mu\mu$, in welchem Bereich die Linien von Perot und Fabry 5302 und 5434 liegen. Erstere kann man also aus letzteren bestimmen. In ähnlicher Weise kann man auch die längsten Wellenlängen von Perot und Fabry, 6494 und 6230, mit kürzeren verbinden.

Die beiden erwähnten Aufnahmen wurden wiederholt ausgemessen; als Mittelwert aus den sehr gut übereinstimmenden Werten fand sich z. B. 4736,804 statt 4736,785 von Perot und Fabry.

Danach mußte man schließen, daß Fabry und Perot große Fehler haben, oder — inzwischen war Michelsons Arbeit erschienen — daß das Gitter für die Koinzidenzmethode unbrauchbar ist. Letzteres war wahrscheinlich, da das Gitter überhaupt eigentümliche Fehler zeigt.

Nun besitze ich noch ein zweites großes Gitter, auf Rowlands zweiter Maschine mit 20000 Furchen pro inch geteilt. Es handelte sich jetzt darum, beide Gitter zu vergleichen, um zu sehen, ob überhaupt die Koinzidenzmethode immer zuverlässig ist. Es wurden also mit beiden Gittern je zwei Aufnahmen von 5302—5434 in zweiter Ordnung gemacht und einzelne dazwischen liegende Linien dritter Ordnung gemessen. Ich will die Zahlen angeben.

Gitter mit 20 000 Furchen			Gitter mit 16 000 Furchen			Differenz
1. Platte	2. Platte	Mittel	1. Platte	2. Platte	Mittel	
3541,068	,069	,069	,103	,101	,102	,033
53,716	719	718	756	751	754	036
58,494	493	494	532	531	532	038
65,356	361	359	396	393	395	036
70,078	082	080	117	113	115	035
86,966	965	966	003	002	003	037
3606,667	663	665	697	696	697	032
08,845	841	843	879	876	878	035
17,782	778	780	805	809	807	027
21,452	447	450	478	477	478	028
21,996	991	994	019	019	019	026

Diese Zahlen zeigen evident, daß die Koinzidenzmethode nicht ohne weiteres brauchbar ist; für beide Gitter sollte man die Zahlen für richtig bis auf etwa 0,003 Å halten, und trotzdem ergeben sie einen Unterschied von 0,030 Å, also zehnmal so groß. In den Differenzen zeigt sich noch ein gewisser Gang, sie werden allmählich kleiner; das erklärt sich dadurch, daß mit der Linie 5302 in zweiter Ordnung eine andere in dritter Ordnung fast zusammenfällt; beim zweiten Gitter sind sie noch so weit getrennt, daß man auf die richtige Linie einstellen kann; beim ersten aber fallen sie wegen der verschiedenen Lage der Ordnungen gegen einander soweit zusammen, daß man sie nicht mehr trennen kann. Dadurch wird der Maßstab zur Berechnung der Platte etwas gefälscht, in dem Sinne, daß die Zahlen mit dem ersten Gitter anfangs um einige Tausendstel zu klein sind.

Ich glaube, dieser Nachweis, daß die Koinzidenzmethode nicht ohne weiteres anwendbar ist, ist wichtig genug, um ihn nachdrücklich zu betonen. Man wird von jetzt an jedes Gitter darauf untersuchen müssen, ob es für die Methode brauchbar ist.

Der Vergleich der Resultate beider Gitter zeigt, daß mindestens

eins von ihnen falsch sein muß. Die Bestimmung der Perot-Fabryschen Linie 7436 aus den blauen Linien mit Hilfe des ersten Gitters hat ergeben, daß dies Gitter falsche Resultate gibt; es mußte noch das zweite Gitter untersucht werden. Ich mußte hier andere Perot-Fabrysche Linien nehmen, da ich mit diesem Gitter die vierte Ordnung nicht mehr erhalten kann. Die Perot-Fabrysche Linie 4859 in zweiter Ordnung photographiert, liefert in dritter Ordnung Linien bei 3240, die wir somit bestimmen können. Photographieren wir sie dann in zweiter Ordnung, so erimidiert mit ihnen die Perot-Fabrysche Linie 6495 in erster Ordnung. In dieser Weise erhielt ich aus der ersten Linie:

1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittel
3230,922	,923	,920	,922
33,008	009	005	007
36,180	178	179	179
39,392	394	390	392
44,160	160	159	160
45,942	940	935	939
46,921	919	919	920
48,162	160	158	160

Diese Linien in zweiter Ordnung ergaben für die zwischen sie fallende Linie in erster Ordnung:

6494,884,

während Perot und Fabry geben:

6494,992.

Die Differenz ist 0,108 A. Sie kann nach der angeführten Genauigkeit meiner Messungen unmöglich auf Messungsfehlern beruhen, sondern ist nur durch Unbrauchbarkeit des Gitters für die Koinzidenzmethode zu erklären.

So folgt das betrübende Resultat, daß keines meiner beiden Gitter zu Koinzidenzbestimmungen brauchbar ist. Das zweite ist sonst von hervorragender Güte, Rowland war seinerzeit so freundlich, mich auf dies Gitter als ein besonders ausgezeichnetes aufmerksam zu machen. Es scheint danach, als müsse man vorläufig überhaupt darauf verzichten, mit der Koinzidenzmethode Normalen zu schaffen; ich kann nicht, wie ich beabsichtigt hatte, mit Hilfe der Perot-Fabryschen Zahlen ein solches System aufstellen. Durch

Interpolation zwischen den Perot-Fabryschen Linien 4736 und 6494 kann man ja genügend genaue Zahlen erhalten, aber für die weit wichtigeren kürzeren Wellenlängen ist vorläufig kein Weg offen. Da bleibt nur das Mittel, die Interferenzmethode auch auf das Ultraviolett auszudehnen und auch hier eine Anzahl absoluter Bestimmungen zu machen.

Bonn, Februar 1904.

(Eingegangen am 25. Februar 1904.)

Sinusbedingung und Tangentenbedingung bei photographischen Objektiven.

Von R. Steinheil.

In den neueren Veröffentlichungen über geometrische Optik ist das Verhältnis zweier Bedingungen, der sogenannten Sinusbedingung und der sogenannten Tangentenbedingung zueinander entweder überhaupt nicht oder nur sehr undeutlich behandelt und doch wäre eine Klarstellung dieses Verhältnisses sehr notwendig, weil diese beiden Bedingungen eine wichtige Rolle z. B. auch bei der Konstruktion photographischer Objektive spielen. Da nun die Konstrukteure dieser letzteren nicht durchweg ausgebildete Mathematiker sind, kann man sich nicht wundern, wenn sie gerade über das mit jenen Bedingungen Zusammenhängende nicht durchweg feste Anschauungen haben. Hat doch ein so gewiegter Mathematiker, wie Herr Thiessen in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Dioptrik“[1]) Herrn Abbe nachzuweisen geglaubt, daß er bei der Vergleichung von Sinus- und Tangentenbedingung zwei verschiedene Winkel verwechselt habe. Dagegen hat Herr Abbe bei der von Herrn Thiessen angezogenen Äußerung nur eine erzwungene und ungegewöhnliche Benutzung eines Mikroskopobjektives im Auge gehabt.

Ich will in nachstehendem versuchen, für die Sinusbedingung und die Tangententenbedingung, soweit sie für photographische Objektive in Betracht kommen, in allgemein faßlicher Darstellung

1) Sitzungsberichte der kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. XXXV. 1890. p. 13.

darzulegen, ob sie in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen oder nicht. Zu diesem Zwecke betrachten wir ein optisches System, welches sich in Luft befindet, d. h. vor und hinter dem System befinde sich dasselbe Medium (Luft), die photographische Objektive sind solche optische Systeme. Dann wollen wir die beiden Bedingungen zunächst einzeln definieren.

Die Sinusbedingung fordert, daß alle von einem in der *optischen Achse* gelegenen Objektpunkte ausgehenden Strahlen nach dem Durchgang durch ein System von *endlicher* Öffnung, so nach dem Bildpunkt zielen, daß das Verhältnis der Sinusse der Winkel, welche die Strahlen vor und nach dem System mit der Achse bilden, konstant ist.

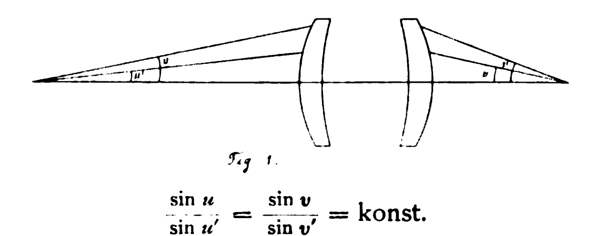


Fig 1.

$$\frac{\sin u}{\sin u'} = \frac{\sin v}{\sin v'} = \text{konst.}$$

Der Fehler, welcher durch Nichterfüllung der Sinusbedingung entsteht, ist also ein Fehler des in der Achse gelegenen Bildpunktes. Er tritt nur bei *einem System von endlicher Öffnung* auf und solche Systeme sind auch die photographischen Objektive. In dem Bildpunkt ist die Verteilung des Lichtes keine symmetrische mehr, d. h. auf einer im Bildraum aufgestellten Ebene ist in dem den Bildpunkt repräsentierenden Scheibchen das Licht von der Mitte gegen den Rand nicht mehr in der Reihenfolge angeordnet, wie es in der Scheibe angeordnet ist, welche in einer im vorderen Scheitel des optischen Systems aufgestellten Ebene durch das einfallende Licht erzeugt wird. Aus diesem Grunde hat A. Steinheil — der bekanntlich bei all seinen photographischen Objektivkonstruktionen[1]) die Sinusbedingung erfüllt hat, dem sie also längst vor der Taufe mit dem heutigen Namen bekannt war — jenen Fehler Verzerrung genannt.

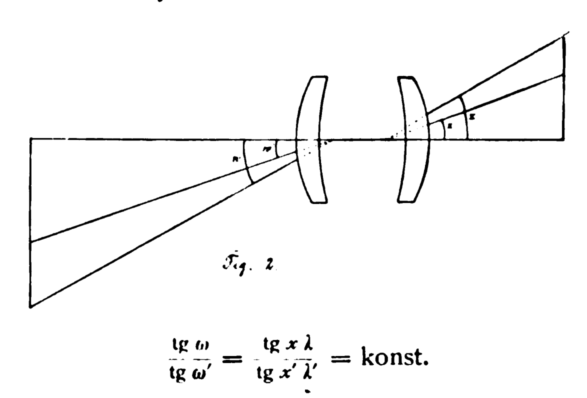
Charlier hat der Sinusbedingung wohl aus dem gleichen Grunde den Namen Symmetriebedingung gegeben.

Die Sinusbedingung befaßt sich also, um zu wiederholen, mit

1) v. Rohr, Theorie und Geschichte des photogr. Objektivs. 1899. p. 307.

den verschiedenen von *einem* Objektpunkt ausgehenden Strahlen und zwar muß der Objektpunkt *auf der optischen Achse* liegen und das System, auf welches die Strahlen einfallen, muß *endliche Öffnung* haben.

Die Tangentenbedingung fordert, daß von verschiedenen in einer zur optischen Achse senkrechten Ebene gelegenen Objektpunkten ausgehende *Hauptstrahlen* so aus dem optischen System austreten, daß das Verhältnis der Tangenten der Winkel, welche sie vor und hinter dem System mit der Achse bilden, konstant ist.


Fig. 2

$$\frac{\operatorname{tg} \omega}{\operatorname{tg} \omega'} = \frac{\operatorname{tg} x\lambda}{\operatorname{tg} x'\lambda'} = \text{konst.}$$

Hauptstrahl nenne ich einen Strahl, welcher bei schrägem Einfall zur Achse ungebrochen durch das optische System geht, d. h. ein Hauptstrahl bildet vor und nach dem Durchgange durch das System den gleichen Winkel mit der Achse. Der Hauptstrahl spielt im schrägen Lichtbüschel die gleiche Rolle, wie im achsenparallelen Büschel der Achsenstrahl, der auch ungebrochen durch das System geht. —

Der Fehler, welcher durch Nichterfüllung der Tangentenbedingung bei einem optischen System auftritt, ist ein *Flächenfehler*, er tritt nur auf bei ausgedehntem Objekt und hat den Erfolg, daß das Bild dem Objekt nicht mehr ähnlich ist, daß das erstere verzeichnet erscheint, weshalb man ihn auch Verzeichnung oder Distortion nennt. Endliche Öffnung braucht das System nicht zu haben, vielmehr kann die Verzeichnung bei ganz kleiner Öffnuug auftreten. Das Charakteristische der Tangentenbedingung ist, daß sie sich auf *Hauptstrahlen* bezieht.

Wenn man sich jetzt vergegenwärtigen will, wann in einem Punkte die Sinusbedingung und die Tangentenbedingung gleichzeitig erfüllt sein müßten, so wäre dies dann der Fall, wenn durch

einen Punkt, für welchen die Sinusbedingung erfüllt ist, Hauptstrahlen auf das System auffallen würden. Ein Objektpunkt, für welchen die Sinusbedingung erfüllt ist, muß aber nach unserer Definition auf der optischen Achse liegen. Durch einen Achsenpunkt, für welchen die Sinusbedingung erfüllt ist, kann nur ein Hauptstrahl auf das System fallen und dieser einzige Hauptstrahl ist die optische Achse, denn nur diese kann durch den Punkt gehen, und dann das System ungebrochen durchsetzen. Es kann also in einem Objektpunkt, für welchen die Sinusbedingung erfüllt ist, von der Tangentenbedingung überhaupt nicht die Rede sein. Wenn aplanatische Punkte definiert werden als solche Punkte, für welche die sphärische Aberation gehoben und zugleich die Sinusbedingung erfüllt ist, so gibt es nur *auf der Achse aplanatische Punkte.* Für alle auf der optischen Achse gelegenen Objektpunkte kann aber, wie gesagt, von einer Tangentenbedingung nicht die Rede sein, ein *Widerstreit zwischen Sinusbedingung und Tangentenbedingung wird also niemals auftreten.* Nur wenn anders definierte Strahlen als Hauptstrahlen bezeichnet werden, kann eine Unklarheit entstehen, welche dem aufmerksamen Leser in den verschiedensten neueren Erzeugnissen der Literatur begegnet. So ist, um nur ein Beispiel herauszugreifen, die Schilderung, wie sie sich in § 53 Seite 111 der mathematischen Optik von Herrn Dr. J. Clasen findet, gewiß nicht allgemein verständlich.

(Eingegangen am 7. Februar 1904.)

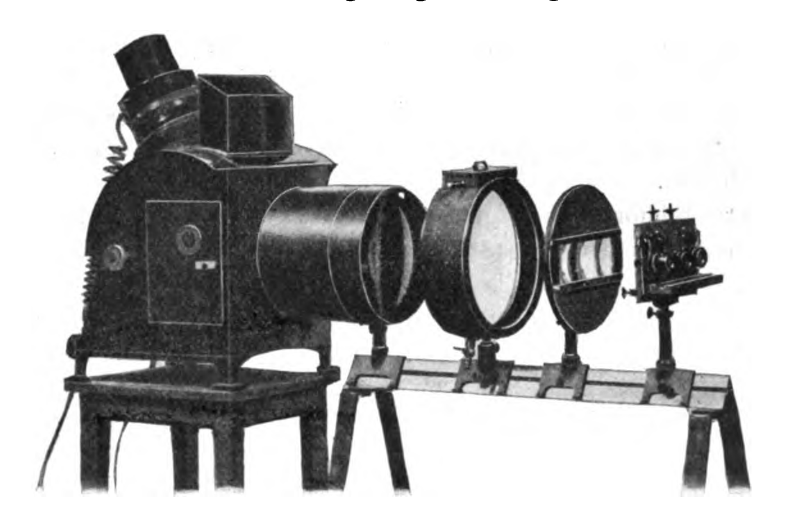
Einrichtung für Dreifarbenprojektion.

Von J. Precht.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

Die angenähert farbenrichtige Wiedergabe der Wirklichkeit wird gegenwärtig technisch am einfachsten erreicht nach dem von Maxwell angegebenen Prinzip der sogenannten additiven Farbenmischung. Dabei werden die Teilbilder auf dieselbe Stelle eines Schirms projiziert mit Hilfe dreier Filter, die nach dem bekannten Versuch von Thomas Young Spektralbezirke durchlassen, welche bei ihrer Mischung auf dem Schirm den Eindruck Weiß ergeben. Sicherlich

halten die nach dieser Methode erzielten Resultate einem kritischen Vergleich mit den Farben der Natur nicht Stand, doch ist die Überlegenheit des farbigen Bildes gegenüber dem Schwarz-Weiß-Bilde außerordentlich. Es ist daher kaum zweifelhaft, daß die farbige Projektion insbesondere für Unterrichtszwecke in nächster Zukunft allgemeine Verbreitung finden wird. Die hohen Kosten der Projektionseinrichtung bilden dabei oft eine Schwierigkeit, selbst wenn man von solchen für öffentliche Schaustellungen bestimmten Apparaten absieht, wie sie in dieser Zeitschrift B. Donath[1]) beschrieben hat. Aus diesem Grunde mag es gerechtfertigt sein, kurz auf die



von mir benutzte Anordnung hinzuweisen, welche das Vorhandensein einer gewöhnlichen Projektionseinrichtung zur Voraussetzung hat, dann aber mit verhältnismäßig geringen Mitteln herzustellen ist.

Die Figur läßt alle Einzelheiten hinreichend erkennen. Eine Schuckertlampe von 25 Ampère Stromstärke, eingeschlossen in ein Gehäuse von Zeiss, sendet ihr Licht durch ein in Brennweiteabstand (30 cm) befindliches Zweilinsensystem von 22,5 cm Durchmesser. Das parallele Lichtbündel durchsetzt darauf einen Wasserkasten und wird bei der gewöhnlichen Art der Projektion durch eine vordere plankonvexe Kondensorlinie von gleichem Durchmesser wieder konvergent gemacht. Diese Vorderlinse ist entfernt und durch ein System von drei rechteckig geschnittenen plankonvexen Beleuchtungslinsen 65×60 mm mit 12 cm Brennweite ersetzt. Sie bilden zusammen

1) B. Donath, diese Zeitschr. **1.** S. 94. 1903.

eine freie Linsenfläche von 65 × 180 mm und sind in eine Holzscheibe vom gleichen Durchmesser wie der Zweilinsenteil eingelassen. Das von diesem kommende parallelstrahlige Bündel wird also in drei gleichwertige konvergente Strahlenkegel gespalten. Diese füllen die Eintrittspupillen dreier Objektive von 12 cm Brennweite, welche auf dem vordersten Reiter der optischen Bank befestigt sind. Das Mittelobjektiv ist mit der mittleren Beleuchtungslinse ein für alle Mal zentriert, während die beiden seitlichen durch einfache Schraubenbewegungen in der Vertikalebene nach zwei Koordinatenrichtungen verstellbar sind. Die Stellschrauben für die Vertikalbewegung sind in der Figur deutlich sichtbar. Eine Nutenleiste, am Mittelobjektiv befestigt, dient zur Aufnahme der drei Filter; entsprechende Leisten an den Kondensorlinsen nehmen den Bilderschieber auf. Die vollständige Einrichtung verlangt bei gegebenem Projektionsapparat demnach nur die Beschaffung des vorderen Kondensorteils und des Objektivteils.

Das Bildformat beträgt nach dem Angegebenen 65 × 180 mm, also die Hälfte der 13 × 18 Platte. Dieses kleine Format der Teilbilder, 65 × 60 mm, hat in mancher Beziehung große Vorteile, vor allem den, daß man kurze Brennweiten für das Aufnahmeobjektiv wählen kann und daher bei allen Aufnahmen dessen volle Lichtstärke, zum Beispiel $\frac{f}{4,5}$, auszunutzen vermag, was für die Abkürzung der ganzen Aufnahmezeit von größter Bedeutung ist. Als Nachteil der Projektionseinrichtung kann man, wie mir scheint, nur den geltend machen, daß die Lichtstärke natürlich geringer ist als wenn man, wie Miethe, drei getrennte Lampen benutzt. Doch ist darüber zu sagen, daß ein Projektionsschirm von $6^1/_4$ Quadratmeter Fläche für ein Auditorium von 200 Personen mit sehr befriedigender Helligkeit ausgefüllt wird. Andererseits hat man den großen Vorteil, daß die Lichtstärke der Teilbilder praktisch von den geringen Helligkeitsschwankungen der Lampe unabhängig ist, während bei drei Lampen, abgesehen von der umständlichen Bedienung, die Schwankung der Einzellampe stets auf kurze Zeit den Gesamteindruck ändert. Das Prinzip *einer* Lampe ist bekanntlich zuerst von Ives benutzt, der mit Hilfe eines Spiegelsystems die Trennung in drei Komponenten vornahm. Aus der Anordnung der Filter vor den Objektiven haben sich bei mir praktische Nachteile nicht ergeben (vergl. darüber Donath, l. c.). Natürlich lassen sich die Filter auch hinter den drei kleinen Kondensorlinsen anbringen. Wenn man

nicht, wie B. Donath, sehr große Bildformate erreichen will, scheint mir die beschriebene Einrichtung viele Vorzüge zu besitzen. Sie ist ohne Schwierigkeit auch mit einer 40 Ampèrelampe verwendbar.

Der Apparat läßt sich für viele optische Versuche ausnutzen. Ich erwähne Farbenmischung, Komplementärfarben, Kontrastfarben, Nachfarben, stereoskopische Projektion, Purkinje Phänomen.

Hannover, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 6. Februar 1904.

(Eingegangen am 10. Februar 1904.)

Notiz
zu Herrn Dreckers Abhandlung „Über Intensitätsverhältnisse etc.“

Von S. E. Sheppard.

(Aus dem Englischen übersetzt von M. Seddig, Marburg a. L.)

Herr Drecker erwähnt in seiner kurzen historischen Einleitung zu seiner Abhandlung nicht die von Sir William Abney über diesen Gegenstand angestellten Versuche. Eine sehr reichhaltige und vollständige Untersuchung von Sir William (früher Kapitän Abney), welche im Philosophical Magazine IV. Serie, Bd. 50 im Jahre 1875 erschien, also älter als die Arbeit der Herren A. Cornu und E. von Gothard ist, scheint der Kenntnis Herrn Dreckers entgangen zu sein. Das Untersuchungsgebiet ist etwas weiter ausgedehnt als jenes von Herrn Drecker, und speziell ist die Irradiation, welche durch Lichtzerstreuung im Innern des Häutchens hervorgebracht wird, behandelt.

Abney untersucht zunächst die Erzeugung des Bildpunktes selbst und die Beziehung, die besteht zwischen der Lichtintensität auf der Plattenrückseite und dem Einfallswinkel, von dem Bildpunkt aus gerechnet. Er erhält diese Beziehung, indem er als Bildpunkt ein einzelnes Silberhaloidkorn, dessen Gestalt er als sphärisch annimmt, betrachtet und dabei das Licht senkrecht auf das Korn auftreffen läßt. Es ergibt sich so ein Ausdruck von der Form:

$$\frac{I'}{I} = \frac{r^2 . t}{4} \cdot \frac{1}{(t^2 + x^2)^{3/2}}$$

worin:

I' = Lichtintensität auf der Glasplattenrückseite.
I = Intensität des einfallenden Lichtes.
r = Radius des Partikelchens.
t = Dicke der Glasplatte.
x = Entfernung der Einfallspunkte des nichtreflektierten und des auf der Plattenrückseite reflektierten Strahles.

Unglücklicherweise ist die Figur im Text ungenau gezeichnet und beschädigt, jedoch lassen sich die nötigen Korrekturen leicht beim Lesen der Abhandlung finden. Ein ähnlicher Ausdruck ergibt sich für die Irradiation in der Schicht selber. Obgleich diese Betrachtung anfechtbar ist, hat sie doch ein gewisses Interesse, da sie einen Ausdruck für die Lichtzerstreuung gibt, abhängig von der besonderen Kornbeschaffenheit der Schicht.

Abney folgert dann noch die Beziehung zwischen Intensität des an der Glasrückseite reflektierten Lichtes und Einfallswinkel auf dieser, und findet, ähnlich wie Herr Decker, unter Anwendung des Fresnelschen Gesetzes:[1])

$$I_R = \frac{1}{2}\left\{\frac{\sin^2(i-i_1)}{\sin^2(i+i_1)} + \frac{\operatorname{tg}(i-i_1)}{\operatorname{tg}(i+i_1)}\right\},$$

welches eine Kurve darstellt, welche die charakteristischen Daten der Halationsintensität zeigt, nämlich einen scharfen inneren Bezirk und eine gleichmäßige Abnahme nach außen hin.

Auf experimentellem Wege findet Abney, daß der Radius des Halationsringes bestimmt ist durch einen Ausdruck $r = 2t \operatorname{cotg} \varphi$, worin t die Dicke der Glasplatte und φ den Winkel der totalen Reflexion bedeutet (wenn der Brechungsexponent von Luft zu Glas gerechnet wird); photometrische Untersuchungen gaben mit der Theorie übereinstimmende Resultate. — Der Einfluß der Dicke von Platte und Schicht, wie auch die verschiedenen Agentien zur Vermeidung der Halation wurden gleichfalls untersucht.

University College, London.

---

1) Herr Drecker schreibt diesen Ausdruck Neumann zu; er ist jedoch offenbar in der Fresnelschen Theorie wesentlich enthalten, und der Unterschied zwischen den Theorien von Fresnel und Neumann-Mac Cullagh berührt nicht den Ausdruck für unpolarisiertes Licht.

(Eingegangen am 15. November 1903.)

(Aus der Universitätsaugenklinik zu Breslau.)

Über die richtige Plastik in Stereophotogrammen.[1])

Von Heine.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Die Ausführungen Kothes über Tiefenvorstellung und Tiefenwahrnehmung und ihre Beziehungen zur stereoskopischen Photographie (Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 1. Heft 8 u. 9) geben mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung, welche zum Teil wohl zustimmenden, zum andern Teil aber auch abweichenden Ansichten zu ihrem Rechte verhelfen sollen. Schon die Überschrift bürgt dafür, daß der Verfasser zu unterscheiden weiß zwischen Tiefen*vorstellung* und Tiefen*wahrnehmung*. Dies kann man von anderen Arbeiten der letzten Jahre, welche von fachmännischer Seite unternommen wurden, nicht immer behaupten. So meint Elschnig, daß „eine perspektivische Verzeichnung allein mit Ausschluß jeder Querdisparation genügt, um eine Tiefenwahrnehmung an dem stereoskopischen Ganzbilde zu erzeugen.“ Darauf werden wir weiter unten zurückkommen. Ist auf der einen Seite das Psychologische vom Physio-

1) In Anerkennung der Priorität betreffs des konstanten Konvergenzwinkels sei auf die Mitteilungen von Sutton aus dem Jahre 1856 (Cosmos **IX.** p. 204. Paris. Tramblay) hingewiesen. Es heißt dort: L'angle de convergence entre les axes des deux chambres obscures dirigés vers le centre de l'objet doit être égal à l'angle de convergence entre les axes des deux yeux dirigés vers le même centre, sur l'image virtuelle vue dans le stéréoscope.

Schon vor ihm stellte Claudet (1854. ibid. **IV.** p. 147) Versuche an über Aufnahmen unter 2—12° Konvergenz, scheint aber nicht zu eindeutigen Resultaten gekommen zu sein. Und noch früher hat Moser in Königsberg i. J. 1841 (Doves Repertorium der Physik. p. 384. Bd. **5.** 1844) stereoskopische Daguerreotypen angefertigt, indem er das Objekt über der Spitze, die Kamera nacheinander auf jeden Basiswinkel eines gleichschenkligen Dreiecks aufstellte, dessen beide Schenkel je 7 Zoll, dessen Basis $2^1/_2$ Zoll betrug. Auch auf größere Entfernungen wurde dieser Konvergenzwinkel von 20° angewendet.

Daß es indes mehr auf die richtige Vorstellung der absoluten Entfernung ankommt, in der die Wiedervereinigung stereoskopischer Halbbilder erfolgt und daß diese sich nicht ohne weiteres aus dem Konvergenzgrad der Augenachsen ergibt, konnte man damals noch nicht genügend berücksichtigen, da die exakten Untersuchungen über diesen Gegenstand der Hauptsache nach erst später angestellt wurden. (Hering u. a. in den sechziger Jahren.)

logischen abgegrenzt, so ist andererseits auch das Recht des letzteren gegenüber dem Physikalischen betont; dies erscheint nötig, wenn Stolze sagt, daß „die Lehre von der Herstellung richtiger Stereoskopbilder und der angemessenen Betrachtung derselben fast völlig unabhängig von der Physiologie des Auges" sei (Die Stereoskopie. Halle. Knapp. 94. S. 4.). Ist man sich erst darüber einig geworden, auf welchem Gebiete die Probleme liegen, so kann man auch sachlich miteinander über die Methodik reden und gewisse Resultate erzielen. Man sieht dann auch, wo die physiologischen Methoden ihre Grenzen haben, nämlich da, wo sie ins Psychologische übergehen, und daß wir diese im Grenzgebiet und jenseits der Grenzen liegenden Fragen nicht alle mit einer einzigen Formel beantworten können, wie es z. B. die Konstanz des Konvergenzwinkels von 11^0 darstellt. In der erfreulichen Lage der Möglichkeit einer sachlichen Diskussion glaube ich mich den Ausführungen Kothes gegenüber zu befinden.

In längeren Ausführungen verbreitet sich Kothe zunächst über die Hilfsmittel, welche uns nur *Vorstellungen* der dritten Dimension geben. Hierzu rechnet er alles, was wir zu unterscheiden wissen in bezug auf die Tiefe des Gesichtsfeldes mit *einem* Auge, bei unbewegtem Kopfe u. a. Es kommt hier die Kenntnis von der Größe und der Form der gesehenen Objekte in Betracht, die perspektivische Verjüngung, der Schlagschatten erfahren die ihnen gebührende Würdigung.

Soweit die Tiefenvorstellung.

Zu einer *Tiefenwahrnehmung* gelangen wir dagegen nur vermittelst bestimmter sinnlicher Empfindungen. Als Hilfsmittel für diese werden angeführt: Die Gefühle des Konvergenzgrades unserer Augen und die Akkommodationsempfindung.

Was zunächst die *Konvergenzempfindung* anbetrifft, so ist diese eine recht trügerische. Je einwandsfreier die Methodik der physiologischen Versuche war, um so geringer war die Möglichkeit, aus dem Konvergenzgrade Entfernungen zu schätzen. Ich verweise auf die Versuche Hillebrands im Heringschen Laboratorium (Zeitschrift f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorgane. Bd. 7. S. 107). Es wurde zu weit führen, auf die Technik der Versuche hier näher einzugehen. Nur so viel sei hervorgehoben, daß Hillebrand alle Versuche für nicht beweisend hält, bei denen beide Augen am Sehakt beteiligt sind, weil in diesem Falle immer das höchst empfindliche Reagens der Disparation zur Wirkung gelangt und somit der zu unter-

untersuchende Faktor (die Konvergenzempfindung) nicht isoliert werden kann. Die verlangte Untersuchung wird möglich durch monokulare Akkommodationsversuche wegen des physiologischen Zusammenhangs zwischen Akkommodation und Konvergenz. Solche Versuche ergeben die außerordentlich geringe Bedeutung der Konvergenz. Aber auch die Bedeutung der Akkommodation wird dadurch zugleich als fast völlig belanglos bewiesen, so daß ich diesen exakten Untersuchungen gegenüber die Beweiskraft der Versuche van Albadas über die binokulare Akkommodation (Arch. f. Ophth. Bd. 54. p. 430) nicht für überzeugend halten kann.

Aber auch bei binokular angestellten Versuchen machen wir in der Schätzung der absoluten Entfernung oft Fehler von 50, ja 100%, wie ich mich durch eigene zahlreiche Versuche überzeugte.

So möchte ich also die Bedeutung dieser Hilfsmittel für die Tiefenwahrnehmung vielleicht noch geringer anschlagen, als dies Kothe tut.

Für die wichtigsten Momente, welche uns zur Wahrnehmung des Körperlichen führen, hält aber auch Kothe die *perspektivische Verschiedenheit beider Netzhautbilder*. Wenn der Verf. sagt, daß auch monokular durch Bewegung des Kopfes perspektivisch verschiedene Bilder verglichen werden können, so ist doch die Frage, ob wir dieses schon zur Tiefenwahrnehmung oder noch zur Tiefenvorstellung rechnen sollen. Kothe meint, daß das augenblickliche Bild mit dem in der Erinnerung bewahrten, unmittelbar vorhergegangenen Bilde im Auge verglichen werde. Ich meinerseits würde dies lieber so formulieren, daß die parallaktische Verschiebung zwar „wahrgenommen“, die dritte Dimension aber „vorgestellt“ wird.

Die für die Wahrnehmung der dritten Dimension in erster Linie in Frage kommenden perspektivischen Verschiedenheiten sind nun — darauf legt Kothe mit vollem Recht ganz besonderen Wert — *nur seitliche*. Die solchen seitlichen Verschiedenheiten entsprechende Querdisparation (Q—d) der beiden Netzhautbilder vermittelt uns die Tiefenwahrnehmung im Sinne Fechners, Herings, Doves u. a. Dann geht der Verf. auf den Begriff der „Breite des orthoskopischen Sehens“ ein, wie er von mir experimentell untersucht wurde (Arch. f. Ophth. Bd. 51. Heft 3). Es ergab sich, daß wir nur in einer gewissen Entfernung einen körperlichen Gegenstand in seinen Tiefendimensionen „richtig“, d. h. mit richtiger Plastik sehen. Diesseits dieser Entfernung erscheint uns ein gleichseitiges Prisma mit vertikalen Kanten zu spitz, d. h. zu scharfkantig, und jenseits zu

flach. Diese „Breite“ liegt im Hellzimmer für mich zwischen $^1/_2$ und 1 m (im Dunkelzimmer zwischen $^1/_3$ und $^1/_2$ m), ist aber individuell verschieden. Je präziser wir die Entfernung des Objektes schätzen, um so richtiger wird die Plastik beurteilt.

Wird in anscheinend ganz natürlich aufgenommenen Stereoskopbildern (aus 35 cm Entfernung mit einer Objektivdistanz von 65 mm) die Plastik im Stereoskop überschätzt, so suche ich dafür den Hauptgrund darin, daß wir das Sammelbild in eine zu große Entfernung verlegen, die Q-d also zu stark bewerten. Elschnig (Arch. f. Ophth. Bd. 52. Heft 2 u. Bd. 54. Heft 3) hat demgegenüber gemeint, daß die perspektivische Verzeichnung durch die Objektive daran schuld sei. Kothe weist ihm nun nach, daß die Verzeichnung in beiden Halbbildern gleich ist, daß es sich also um keine L-d, d. h. Längenverschiedenheiten handeln könne und daß hier eine Verwechslung von Tiefenwahrnehmung mit Tiefen*vorstellung* vorliege. Kothe scheut sich nicht, gegen Elschnigs Gewährsmann aufzutreten, und dieser Gewährsmann ist, wie Elschnig sagt, „kein geringerer als v. Helmholtz.“ Auch ich selbst habe diesen Gegenstand einer systematischen Untersuchung unterzogen und verweise auf meine Mitteilungen in dem Sitzungsbericht der Heidelberger ophthalmologischen Gesellschaft, 1903, deren Resultate ich hier folgen lasse:

„Die *Tiefenwahrnehmung* (T.W.) ist eine Funktion der Vertikalmeridiane des Doppelauges.

Wahre Längsdisparationen (W. L.d.) stereoskopischer Halbbilder veranlassen, wie geeignete Versuche zeigen, *keine* T.W.

Scheinbare Längsdisparationen (Sch. L.d.) stereoskopischer Halbbilder vermitteln nur insofern eine T.W., als sie Querdisparationen (Q.d.) in sich schließen.

Längenwerte, welche — ohne Q.d. zu besitzen — in stereoskopischen Halbbildern *kongruent* auftreten, können uns eine *körperliche Vorstellung suggerieren*, wenn sie ihrer Ausdehnung nach erfahrungsgemäß von dreidimensionalen Objekten herrühren.

Begrenzen wir eine viereckige (annähernd quadratische) Fläche oben und unten durch bogenförmige Linien, die gegen einander konvex verlaufen, so sehen wir das Verschmelzungsbild zweier solcher Bilder, zumal, wenn sie eine schachbrettartige Musterung zeigen, mit Vorliebe konkav. Lassen wir die oberen und unteren Begrenzungslinien gegen einander konkav verlaufen, so sehen wir das Verschmelzungsbild mit Vorliebe konvex. Es kommt dies da-

her, daß wir die Neigung haben, uns die Fläche in unserer Vorstellung mathematisch möglichst zu vereinfachen, ihr also die quadratische oder rechtwinklige Form zuzuschreiben, zumal wenn eine schachbrettartige Musterung dazu auffordert. Bei der bogenförmigen Begrenzung nach oben und unten ist dies jedoch nur mit Hilfe der Vorstellung einer entsprechenden cylindrischen Wölbung möglich. Es handelt sich hierbei also um *Vorstellungen* der dritten Dimension im Sinne der optischen Täuschung oder der Illusion, nicht aber um Tiefen*wahrnehmung* im physiologischen Sinne.

Diese optischen Täuschungen können sogar so stark werden, daß eine Fläche, die wegen wahrer Qu.d. ihrer Längskonturen die Wahrnehmung der Konvexität vermitteln sollte, konkav erscheint, weil die kongruenten Längenwerte beider stereoskopischer Halbbilder mehr für Konkavität der (quadratisch vorgestellten) Fläche sprechen. Der geübte Beobachter erkennt den Widerspruch. Er sieht, daß die konvexe Fläche nicht quadratisch ist. Der ungeübtere muß erst obere und untere Begrenzungslinien durch geeignete Diaphragmen abblenden, um die reine T.W. zu bekommen und nicht der optischen Täuschung zu verfallen.“

Kothe sagt auf S. 316, „... daß jede binokulare T.W. nur auf Qu.d. beruht. Was nun die Tatsache anlangt, daß wir körperliche Objekte bei binokularer Betrachtung in naher Entfernung überplastisch sehen, so meine ich, wird eine einfache Erklärung dafür genügen. Wir bringen unbewußt einen Gegenstand, den wir genau betrachten wollen, in eine bestimmte Entfernung vor unsere Augen ($^1/_3$—$^1/_2$ m). Die einfache Folge dieser Angewohnheit, die schon unsere Vorfahren mit uns teilten, ist nun, daß wir eben in dieser Entfernung die Form und Größe der Gegenstände (ich möchte hinzufügen: und besonders die Plastik. H.) am besten, richtigsten beurteilen können (Breite des orthoskopischen Sehens). Rückt der Gegenstand näher, so erscheint er wegen der Zunahme der Qu.d. überplastisch. Je mehr er sich andererseits entfernt, desto flacher wird infolge der abnehmenden Qu.d. sein Relief. — Mächtig unterstützt werden (ob übertrieben, möchte ich bezweifeln. H.) kann der körperliche Eindruck außerdem noch durch die oben beschriebenen, aus der Erfahrung entnommenen Momente der Täuschung der linearen, der Schattenperspektive usw.“

Diese Sätze unterschreibe ich vorbehaltlich der von mir in Klammern beigefügten Bedenken vollinhaltlich. Den Grund für die stärkere Überplastik stereoskopischer Photogramme im Vergleiche

mit körperlichen Objekten glaubt Kothe ebensowenig wie ich durch die perspektivische Verzeichnung erklären zu können, wie Elschnig will. Er schließt sich zum Teil meiner Erklärung an, wie sie oben angedeutet wurde, gibt aber zu bedenken, ob vielleicht der zu große Bildwinkel der Aufnahmeobjektive unser Urteil in gleichem Sinne beeinflusse.

In den praktischen Folgerungen aus vorstehenden theoretischen Erwägungen trennen sich Kothes Wege am weitesten von den meinigen, ohne daß indes, wie ich glaube, dazu von mir die zwingende Veranlassung gegeben ist. Was Kothe bekämpft, ist, „daß der Konvergenzwinkel unter allen Umständen 11° betragen soll.“ So lauten meine Worte aber durchaus nicht. Ich zitiere wörtlich (Über Orthostereoskopie, S. 312/13, Arch. f. Ophth. Bd. 53. Heft 2):

„Vergrößernde Stereophotogramme und ebensolche in natürlicher Größe sind aufzunehmen unter einem Konvergenzwinkel von 11°. Die Wiedervereinigung der Halbbilder hat stattzufinden in 34 cm Entfernung von der Nasenwurzel, am besten in einem Spiegelstereoskop. Die Konvergenz der Gesichtslinien beträgt unter diesen Umständen bei einer mittleren P.-d. von 65 mm 11°. Verkleinernde Aufnahmen, besonders solche für wissenschaftliche Zwecke, sind ebenfalls unter einer Konvergenz von 11° zu machen und der seitliche Abstand der Objektive für jede Entfernung zu berechnen (z. B. für 80 cm ca. 15 cm, für 150 cm ca. 28 cm.), *vorausgesetzt, daß die Wiedervereinigung der Halbbilder im Spiegelstereoskop in 34 cm Entfernung mit einer Konvergenz von 11° erfolgen kann.* Geschieht diese Wiedervereinigung in größerer Entfernung, wie es für ausgedehnte Objekte ja nicht anders möglich ist, so ist die seitliche Objektivdistanz erheblich zu verringern, event. bis zu 65 mm, da dann unter der Vorstellung größerer Entfernung eine dieser mehr oder weniger genau entsprechende Auswertung der seitlichen Verschiedenheiten beider stereoskopischen Halbbilder erfolgt.“

Besonderen Anstoß nimmt Kothe an der Lateralverschiebung des Objektivs um 28 cm bei Aufnahmen aus 150 cm Entfernung. Er sagt dazu: „wenn dies Verfahren richtig wäre, dann müßten die beiden Halbbilder — denn das ist das oberste Gesetz der stereoskopischen Photographie — gleich sein den Umkehrungen der Netzhautbilder, wie sie beim binokularen Betrachten des Gegenstandes entstehen würden, bei so ungemein großen Objektivabständen aber entstehen ohne Zweifel so bedeutende Querverschiedenheiten, wie

sie in Wirklichkeit niemals vorkommen.“ Experimentell sowohl wie rechnerisch läßt sich nun aber nachweisen, daß — eine Wiedervereinigung der stereoskopischen Halbbilder in 35 cm vorausgesetzt — nur so eine richtige Plastik erzielt werden kann. Den experimentellen Beweis für mikro- und makroskopische Stereophotographie habe ich a. a. O., S. 310—312, bis zu achtfacher Vergrößerung resp. Verkleinerung erbracht. Auf diese Versuche ist Kothe nicht eingegangen. So habe ich ferner einen großen Holzwürfel aus 3,5 m Entfernung mit einer seitlichen Objektivverschiebung von 65 cm, ein Eckhaus aus 80 m Entfernung mit einer solchen von 15 m aufgenommen, ferner ein kleines messingnes rechtwinkliges Prisma mit 20facher Vergrößerung unter 11^0 Konvergenz: die erzielten Bilder geben durchaus die richtige Plastik. Von Haus und Würfel glauben wir verkleinerte Modelle in der Hand zu haben. Das Prisma zeigt uns einen rechten Kantenwinkel.

Aber auch rechnerisch läßt sich das experimentell gefundene Resultat vorhersagen.

Nehmen wir an, in Fig. 1 stelle abc einen körperlichen Gegenstand (Prismenquerschnitt) dar, den wir aus 350 mm Entfernung mit einer P.d. von 65 mm betrachten, so ergibt sich die Plastik der Figur als das Verhältnis zweier Winkel: der eine Winkel ist der Sehwinkel der Basis $ab = ak'b = ak''b$.

Der andere Winkel ist die Summe der beiden Winkel, unter denen die Strecke fc jedem Auge erscheint. Die Summe beider nennen wir den Qu.d.-Winkel von c in bezug auf f. Nehmen wir von beiden in Frage stehenden Winkeln die Hälfte, so haben wir das Verhältnis $ak'f : ck'f$ zu suchen. Dieses ergibt uns die Plastik der Figur.

Nun ist $ak'f = Lk'f - Lk'a$

und $fk'c = Lk'c - Lk'f$.

Berechnen wir dieses für den oben gesetzten Fall, einer Entfernung von 350 mm, einer P.d. von 65 mm für einen 2 cm breiten und 2 cm hohen (tiefen) körperlichen Gegenstand ($af = 1$, $fc = 2$ cm), so erhalten wir die Verhältniszahl 5,17 : 1. Photographieren wir nun denselben Gegenstand aus 150 cm Entfernung mit einer P.d. von 28 cm und berechnen für diese Verhältnisse die Plastik, so erhalten wir 5,28 : 1. Die Forderung, daß die beiden Halbbilder gleich seien den Umkehrungen der Netzhautbilder, ist also vollauf erfüllt, nur muß selbstverständlich die Wiedervereinigung in 35 cm Entfernung mit der normalen P.d. erfolgen.

Ganz die nämliche Überlegung und Berechnung ergibt sich für vergrößernde Aufnahmen. Photographieren wir aus 17,5 cm Entfernung, so müssen die Objektive auf die halbe P.d. einander genähert werden, um die Verhältniszahl 5,2 : 1 zu ergeben. Der Kon-

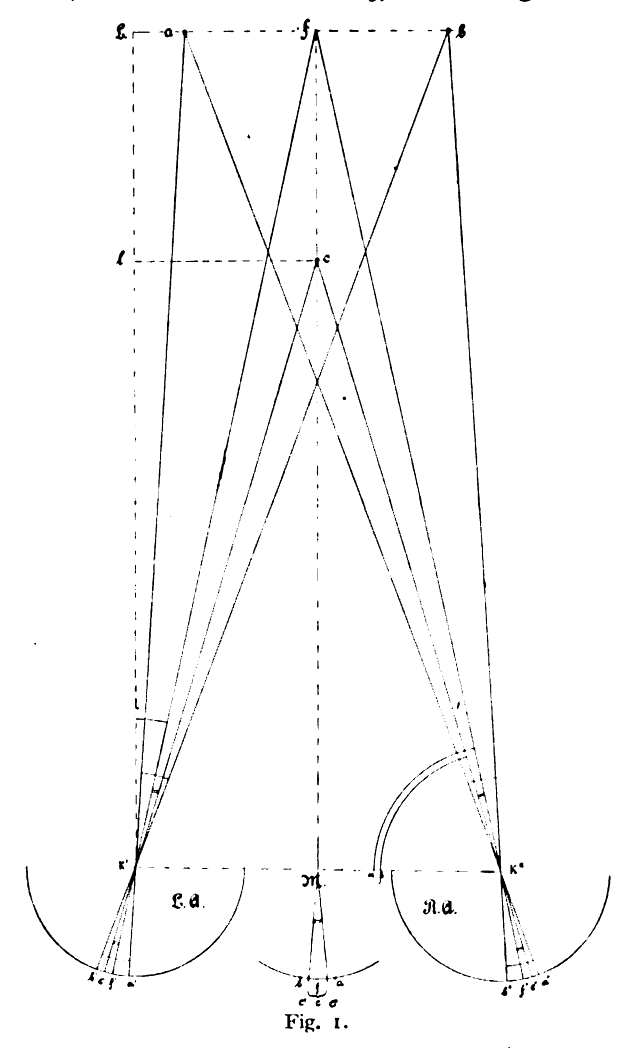


Fig. 1.

vergenzwinkel muß konstant bleiben, Wiedervereinigung in 35 cm vorausgesetzt. Nun verlange ich aber keineswegs „unter allen Umständen" einen Konvergenzwinkel von 11°, wie aus meinem obigen Zitat hervorgeht. Wir müssen uns klar machen, was wir von einem Stereophotogramm verlangen. Wir können z. B. das Matterhorn

stereophotographieren. Tun wir dies aus 15 km Entfernung mit einer P.d. (seitlichen Objektivabstand) von 65 mm, so sehen wir im Sammelbilde eine in die Tiefe ausgedehnte Landschaft, vielleicht ein in der Blickrichtung verlaufendes Tal, im Vordergrunde einige Sträucher, die sich plastisch vom Hintergrunde abheben, diesen selbst aber absolut plan, wie die Wand eines Dioramas. Jenseits einer gewissen Entfernung können wir keine Tiefe mehr wahrnehmen. Der körperliche (dreidimensionale) Eindruck einer Landschaft wird uns also durch dieses Stereogramm in Tiefenverhältnissen vermittelt, welche der Wirklichkeit mehr oder weniger nahe kommen, je nachdem wir von der absoluten Entfernung z. B. des Mittelpunktes der Landschaft eine richtige Vorstellung haben. Fehlen im Vorder- oder Mittelgrunde Gegenstände, aus deren Größe und Form wir ein Urteil über ihre Entfernung haben, so weiß jeder, wie schwer es zu sagen ist, in welche Entfernung wir diesen oder jenen Berg etwa zu verlegen haben. Demnach sieht aber jedem die Landschaft im Bilde anders aus, vielleicht keinem so, wie sie „wirklich“ aussieht, d. h. ist.

Nun können wir von einem Stereogramm aber auch noch etwas anderes verlangen. Wir können das Matterhorn selbst in seiner natürlichen Plastik sehen wollen, d. h. ob es etwa ebenso dick wie breit ist, darüber sagt uns obiges Bild nichts. Eine Entfernung von 15 km vorausgesetzt, brauchen wir jetzt zwei Aufnahmen, deren Basislinie (seitlicher Abstand der Objektive) 2,8 km beträgt. Vereinigen wir beide Bilder nach Wegschneiden des Vordergrundes unter 11^0 Konvergenz in einer Entfernung von 35 cm, so haben wir hier ein plastisch richtig verkleinertes Modell des Matterhornes gewissermaßen in der Hand, nur daß wir es nicht betasten, drehen und wenden können, sondern auf die Betrachtung beschränkt sind, diese aber innerhalb der Breite des orthoskopischen Sehens vornehmen können. Wir haben also im Bilde das erreicht, was die Geologen durch körperliche Modelle, z. B. eines Berges, eines Kraters zu geben wünschen: eine Vorstellung von der Plastik.

Im Museum des geologischen Instituts in Breslau befindet sich ein solches Modell von den beiden Schneegruben im Riesengebirge. Die Schneegruben selbst habe ich oft mit Interesse betrachtet, gerade um Beobachtungen darüber anzustellen, wie weit wir es zu einer richtigen Vorstellung der Tiefenverhältnisse bringen können. Das Modell hat mich doch außerordentlich überrascht. Ich bezweifle sehr, daß ich es als ein Modell der Schneegruben erkannt

haben würde. Der Maßstab des Modells ist vertikal und horizontal 1 : 2500.

v. Helmholtz (Phys. Opt. II. S. 838) sagt:

„Diese Instrumente (Doppelkamera mit normaler P.d.) . . . genügen eigentlich nicht für Landschaften mit weit entfernten Objekten, weil die Distanz der Gesichtspunkte zu klein ist, um in diesen hinreichend große Unterschiede zu erhalten, und die ferneren Teile der Landschaft deshalb gewöhnlich ganz flach aussehen. Für diese ist es besser, eine Art teleskopischer Wirkung zu erzielen, dadurch, daß man zwei Aufnahmen von zwei entfernten Punkten macht. So habe ich z. B. unter den sehr vollkommenen Aufnahmen von Braun in Dornach Abbildungen des Wetterhorns von je zwei verschiedenen Punkten des Grindelwalds aus gefunden, zwei desselben Berges von zwei verschiedenen Punkten der Bachalp aus, ebenso der Jungfrau von Mürren aus, welche eine ausgezeichnete Modellierung der Bergform geben, wenn man die ursprünglichen Bildpaare auseinander schneidet und je zwei aus verschiedenen Paaren kombiniert, die also größerer Distanz der Gesichtspunkte entsprechen, als wenn man die zusammengehörigen kombiniert. Im letzteren Falle erkennt man die Form der Berge ebenso wenig, wie ein stillsitzender Beobachter . . ."

Da man solche Landschaftsaufnahmen nun natürlich nicht mit einer Doppelkamera machen kann, so empfiehlt es sich, zwei Aufnahmen nacheinander mit ein und derselben Kamera zu machen. Dies muß jedoch bei diffuser Tagesbeleuchtung und nicht bei direktem Sonnenlicht geschehen, sonst erhält man auch an den Schatten stereoskopische Effekte. Diese Schatten erscheinen dann, wie v. Helmholtz sagt, mitunter wie körperliche, in der Luft befindliche dunkle Schirme, da bei heller Sonnenbeleuchtung die Schlagschatten während der Zeit zwischen der ersten und zweiten Aufnahme ihren Ort wechseln. v. Helmholtz fand einen solchen Effekt an einem Bilde von Paris, wo durch die Stellung des Zeigers an der Uhr eines Kirchturms konstatiert werden konnte, daß nur 5 Minuten inzwischen vergangen waren. Müssen die Aufnahmen im direkten Sonnenlicht gemacht werden, so muß man zu einer pneumatischen, oder besser elektrischen Übertragung an der Verschlußvorrichtung seine Zuflucht nehmen und zwei Apparate benutzen.

Der seitliche Abstand beider ergibt sich, wenn man die absolute Entfernung des Objektivs vom Objekt mit 5,4 dividiert, denn die normale P.d. 65 mm verhielt sich zur deutlichen Sehweite (35 cm) wie 1 : 5,4.

(Schluſs im nächsten Heft.)



Bericht über die Verhandlungen der (IX.) Abteilung für Photochemie des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin. 1903.

I. Sitzung, Mittwoch, 3. Juni, 3 h.

Einführender Vorsitzender Herr **A. Miethe.** Das Wort erhält Herr E. Englisch zur Anzeige der Zeitschrift f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie.

Auf Vorschlag von Herrn J. M. Eder wird Herr A. Miethe zum Vorsitzenden gewählt.

Herr A. Seyewetz spricht über die Beseitigung des dichroitischen Schleiers (siehe diese Zeitschr. I. 277. 1903).

Diskussion: die Herren Namias, Fabre, Baekeland.

Herr R. Namias: „Sur les reactions dans le virage des images aux sels de plomb." Bleisalze sind in allen Tonfixierbädern vorhanden. In Gegenwart von Natriumthiosulfat zerfällt Bleithiosulfat spontan in Schwefelblei und Schwefelsäureanhydrid, nach der Formel:

$$PbS_2O_3 = PbS_2 + SO_3.$$

Weiter ergibt sich aber:

$$Na_2S_2O_3 + SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + S$$

und

$$Na_2S_2O_3 + PbS_2O_3 + Ag = PbS_2 + AgS + Na_2SO_4 + SO_2.$$

Das Silberbild verwandelt sich in Bleisulfid und Silbersulfid.

Diskussion: Herr Baekeland.

Weiter spricht Herr R. Namias: „Sur l'augmentation de stabilité des préparations bichromatées a moyen de certains sels alcalins à acide organique."

Bekanntlich wird Chromgelatine bei längerem Lagern auch ohne Lichteinwirkung unlöslich. Man unterscheide die gerbende und die oxydierende Wirkung der Chromsalze von einander. Die gerbende Wirkung der Salze wird verlangsamt durch Zusatz organischer Salze. Am stärksten wirkt in dieser Richtung die Milchsäure, weniger Oxalsäure und Zitronensäure. Der Zusatz von Citraten zur Chromsalzlösung ist besonders empfehlenswert (siehe diese Zeitschr. I. 417. 1903).

Diskussion: Herr Fabre.

Herr E. König hält seinen Vortrag über: „Neue Sensibilisatoren." (Siehe diese Zeitschr. I. 174. 1903.)

Diskussion:

Herr J. Precht: Das Orthochrom sei dem Äthylrot überlegen durch ein etwas geschlosseneres Band im Gelbgrün; geschlossen sei das Band aber ebensowenig wie bei diesem. Dagegen schleiere Äthylrot weniger. Das wird durch Projektion von Gitterspektren demonstriert, die mit einem großen Rowland hergestellt und verkleinert wurden.

Herr J. M. Eder: Die Orthochromplatte sei an Orangerot-Empfindlichkeit ähnlichen Sensibilisatoren, auch dem Äthylrot überlegen. Die Spektra Prechts seien nicht maßgebend. So große Dispersion wie bei dem Gitter Prechts sei unerwünscht zur Prüfung von Farbensensibilisatoren. Es sei besser Spektrographen von kleinerer Dispersion für solche Versuche zu wählen, weil man die Maxima der Sensibilisierung dann leichter bestimmen könne; auch für die Feststellung der Absorptionsmaxima von Farbstoffen ist die Verwendung kleiner Dispersion vorzuziehen, wie in neuerer Zeit auch Formánek bei seinen Arbeiten eingehalten habe. Ganz unbrauchbar wäre die Verwendung eines großen Gitters und die nachherige Reduktion. Das sei ein unzulässiger doppelter photographischer Weg. Gerade die Schwärzung bei *C*, auf die es hier ankomme, könne hierbei geändert werden. Die Sensibilisierungsbänder seien allerdings nicht gänzlich geschlossen, daß sie aber geschlossener sein können, habe König gezeigt. Es hänge hier auch viel von der Art der Sensibilisierung ab. Ohne Ammoniak im Farbbade werden die Minima deutlicher, bei einem 1 %igen Ammoniakzusatz verschwinden sie mehr oder weniger.

Herr Precht: Es sei doch selbstverständlich, daß man für wissenschaftliche Zwecke die Aufnahmen nicht willkürlich ändere, sondern durch möglichst gleiche Bedingungen für Objektivität sorge. Zudem seien seine Demonstrationsbilder nicht Verkleinerungen von anderen Aufnahmen, sondern das Spektrum sei direkt durch ein Objektiv auf die demonstrierte Größe verkleinert worden. Die Vergleichsaufnahmen beider Farbstoffe seien unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellt.

Herr C. Jahr: Ob man die Schirmwirkung durch Farbstoffe in der Schicht zur Abdämpfung von Blau benützen wolle, sei eine Streitfrage für die Praxis. Er habe nun durch Probieren mit den in der Phot. Corr. in ihrem Sensibilisationsvermögen beschriebenen Farbstoffen eine neue Platte hergestellt, die gute Allgemeinempfindlichkeit habe.

Der Vorsitzende schließt die Sitzung, nachdem Herr Eder zum Vorsitzenden der folgenden Sitzung gewählt worden ist.

II. Sitzung, Donnerstag, 4. Juni, 10 h.

Vorsitzender Herr J. M. Eder.

Herr E. König erhält außerhalb der Tagesordnung das Wort und zeigt gegen die gestrigen Demonstrationen von Precht eigene Spektralaufnahmen auf Orthochromplatten, welche Königs Ausführungen bestätigen.

Im Anschluß bemerkt Herr A. Miethe, daß er und Herr Traube natürlich auch andere Isocyanine als Äthylrot untersucht hätten; die niedrigeren Homologe (Methyl) sensibilisierten für Rot besser als die höheren (Butyl), die die Lücke im Blaugrün besser ausfüllten. Auch die Einführung verschiedener Alkyle sei versucht worden. Vielleicht sei auch die beste Dosierung für Orthochrom noch nicht gefunden. Viel liege an der Plattensorte.

Darauf spricht Herr J. M. Eder über: „Die Sensitometrie photo-

graphischer Platten.“ (Siehe diese Zeitschr. I. 119. 1903.) Der Redner legt seine Aufnahmen des Sonnenspektrums auf Orthochromplatten (direkte Spektralaufnahmen mit kleiner Dispersion) als Beleg für seine früheren Ausführungen vor.

Diskussion:

Herr A. Miethe: Gegen Tageslicht seien schwere Bedenken geltend zu machen. Der spektrale Wechsel der Zusammensetzung sei zu groß.

Herr Eder gibt das zu. Er habe eben darum als primäre Standards-Normallichtquellen wie Amyl- oder Benzinlicht angewendet und erst in zweiter Linie die Reduktion der Empfindlichkeit Blau-Grün-Rot für Tageslicht empfohlen; seine Versuche sind bei wolkenlosem Himmel zur Mittagsstunde vorgenommen.

Herr E. Englisch möchte dem gefürchteten Ultraviolett keinen so großen Einfluß beimessen, daß für die praktischen Zwecke, um die es sich hier doch nur handelt, seine Ausschließung besonders notwendig wäre. Wenn man bedenke, daß man durch die Woodschen Filter wenigstens eine halbe Stunde exponieren müsse, könne man dem Vorschlag des Herrn Eder zustimmen.

Herr Miethe macht darauf aufmerksam, daß die Objektive ebenfalls viel Ultraviolett verschluckten, und demonstriert ein dem Ederschen ähnliches Photometer, welches er bei seinen Arbeiten über Dreifarbenphotographie gebraucht.

Herr Precht meint, man solle doch auf die veränderliche Zusammensetzung des Tageslichts besonders hinweisen, um sich vor den Reklamationen der Fabriken zu schützen.

Herr Miethe regt die Festsetzung einer Art mittleren Tageslichts an. Man müßte die Intensitätsverhältnisse von Blau zu Gelb für dieses festsetzen. Bei seinen Dreifarbenaufnahmen habe er gefunden, daß in Charlottenburg im Laboratorium die Südlage reich an roten Strahlen sei, die Nordlage arm.

Herr Baekeland fragt, wie sich die Quecksilberbogenlampe als Standart verhalte.

Herr Miethe erklärt diese für die Plattenbestimmung für Dreifarbendruck unbrauchbar. Sie habe gerade im Gelb an der Stelle, wo man es nicht brauchen könne, eine starke Linie, während der Dreifarbendruck unbedingt Orange verlange.

Herr Karl Schaum spricht über das „Latente Bild“. (Siehe diese Zeitschr. I. 377. 1903.)

Diskussion: Herr Eder dankt für den Vortrag.

Herr Lüppo Cramer: Die Mikrophotographie zeige, daß Kristallisation eintrete; gewisse englische Platten enthielten nur kristallisiertes AgBr. HgJ_2 sei kristallisiert empfindlicher als nicht kristallisiert. In der Korngröße solarisierter und nicht solarisierter Schichten sei kein so großer Unterschied; nur die Körner der Oberfläche seien kleiner, die in der Tiefe nicht. Er glaube, daß die Solarisation mit der Oberfläche etwas zu tun habe; das sei allerdings nur ein Glaube. Die Entwicklungsfähigkeit höre auf, die physikalische Entwicklung sei noch möglich. Die Solarisation störe die Entwicklung. Zwischen Reifung und Schleier

bestehe keine Beziehung. Die Größe der Körner der unbelichteten Schicht könne dieselbe sein, wie die der belichteten, nur weniger zahlreich seien die Körner. Der Schleier sei eine zufällige Erscheinung, die mit der Empfindlichkeitsteigerung nichts zu tun habe. Das latente Bild werde durch Bromkalium zerstört, der Schleier nicht. Er weise darauf hin, daß mit Bromkaliumüberschuß gefälltes Bromsilber nach seinen und Andresens Versuchen vom Entwickler mit größter Leichtigkeit reduziert werde. Wenn das bei Luther anders gewesen sei, so habe dieser eben eine andere Art Bromsilber gehabt. Man sollte die Theorie Theorie sein lassen und ansehen, was die Versuche direkt ergeben. Mit der Thermodynamik habe die Photographie vorerst nichts zu schaffen.

Herr Schaum: Um nichts Unbewiesenes annehmen zu müssen, habe Abegg seinerzeit die Silberkeimtheorie aufgestellt, da man das Subbromid damals nicht kannte. Also aus Abneigung gegen die Theorie. Das von Herrn Cramer angeführte Beispiel des HgJ_2 lasse sich gerade sehr schön auf die spektralen Unterschiede der Empfindlichkeit zurückführen, die zwischen amorphem und kristallisiertem Stoff bestehen können.

Herr E. Englisch beantragt, die Diskussion über die Solarisation bis morgen nach dem Vortrag von Precht und seinem eigenen zurückzustellen, da man sonst alles wiederholen müßte. Wird angenommen.

„Über Entwickler mit Amidophenol" spricht Herr Fabre-Toulouse.

Wie die Herren Lumière aus Metol und Hydrochinon das Metochinon hergestellt haben, so hat der Vortragende versucht, Metol mit Pyrogallol, mit Hydrochinon und mit Brenzkatechin zu kombinieren. Die Produkte sind wohl charakterisierte, kristallinische Stoffe, von denen Meto-Pyrogallol am schnellsten, Metol-Brenzkatechin am langsamsten wirkt, aber für Papiere am geeignetsten ist.

Diskussion: Herr Baekeland fragt, ob die Konstitution äquimolekularer Zusammensetzung aus der Darstellung geschlossen werde, oder ob eine Analyse vorliege.

Herr Fabre: Aus der Analyse.

Herr E. König: Die Angaben des Vortragenden seien richtig.

Herr A. Eichengrün: Es trete wesentlich bei Metochinon die Hydrochinonwirkung auf. Es bilde sich ein schwer dissoziierbares Salz. So bilde Pyrogallol mit Dimethylamin eine sehr stabile Verbindung mit Entwicklungsvermögen.

Nachdem für die nächste Sitzung Herr A. Seyewetz zum Vorsitzenden gewählt war, wird die Sitzung geschlossen.

Nachmittags 3 Uhr hielt Herr Miethe einen Projektionsvortrag über sein Farbenverfahren in der Urania, bei dem die Naturwahrheit der Bilder Bewunderung erregte. Dieser Vortrag veranlaßte in der Sitzung vom 5. Juni eine Anfrage, wegen der Darstellung des Violett. Herr Miethe bemerkt, daß in Körperfarben nie spektrales Violett auftritt, vielmehr stets Rot und Blau gemischt; so wird auch in der Dreifarbenphotographie das Violett aus Rot und Blau gemischt.



IV. Sitzung, Freitag, 5. Juni, 3 h.

Vorsitzender Herr A. Seyewetz.

Vor Eintritt in die Tagesordnung erhält Herr M. Andresen das Wort zu einer Bemerkung über die Entwickelbarkeit des freien Bromsilbers. Er habe Bromsilber stets mit Bromkaliumüberschuß gefällt und bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens der Entwickler zuerst im Dunkeln, dann aber, nachdem er gesehen habe, daß dies keinen Unterschied mache, im Licht gearbeitet. Das im Dunkeln gefällte Bromsilber sei genau so leicht reduziert worden, wie das belichtete. Er könne daher die gestrige Bemerkung des Herrn Schaum (der nicht zugegen ist) nicht zugeben.

Herr J. Precht hält den ersten Vortrag über „Das Spektrum des Radiums". (Siehe diese Zeitschr. I. 29. 1903.)

Diskussion: Herr Ollendorf: Die Chemiker bedienten sich gerne der quantitativen Spektralanalyse und hielten den spektralanalytischen Nachweis für den empfindlichsten.

Herr Precht: Die Abwesenheit der Linien sei kein zwingender Beweis für das Nichtvorhandensein eines Stoffes.

Weiter spricht Herr Precht über „Solarisation und verzögerte Entwicklung". (Siehe diese Zeitschr. I. 262. 355. 1903.)

Die sehr lebhafte Diskussion verläßt bald das Gebiet des Vortrags und wird zu einem Angriff auf das Acetonsulfit Bayer.

Herr Lüppo-Cramer: Er richte an den Vortragenden zwei Fragen; wie er sich die angebliche besondere Wirksamkeit des Acetonsulfits vorstelle, da jeder Chemiker wisse, daß dieses in Aceton und Bicarbonat zerfalle, wenn Soda in der Lösung sei; zweitens habe er die behauptete Gerbung bei der Solarisation nicht nachweisen können.

Herr Precht: Wenn man diskutieren wolle, müsse etwas Gemeinschaftliches vorhanden sein; seine und Herrn Cramers Arbeitsmethoden haben aber gar nichts Gemeinsames, so daß er eine unfruchtbare Diskussion ablehnen müsse.

Herr Jahr spricht über die Verwendung verschiedener Sulfite unter ganz technischem Gesichtspunkt.

Herr E. König ist auch der Meinung, daß Acetonsulfit zerfalle und keine größere Haltbarkeit der Entwickler erzeuge.

Herr J. M. Eder bedauert, daß Herr Precht die Arbeiten Lüppo-Cramers in so ungewöhnlicher Weise zurückweise. Der Mann habe sich die größte Mühe gegeben und viele Versuche gemacht. Darauf, daß ein Versuch neu sei, komme es weniger an, als auf seine Richtigkeit. Er habe mit Kaliumbromidzusatz zum Pyrogallol-Soda-Entwickler größere Überbelichtungen ausgeglichen, als mit dem von Herrn Precht empfohlenen Acetonsulfit-Edinol-Entwickler. (Demonstration von Platten, die nach diesem Verfahren hergestellt sind.) Die Solarisation sei von Herrn Precht als Entwicklerphänomen bezeichnet und bis jetzt nicht widerrufen worden, obschon das experimentelle Beobachtungsmaterial dagegen spreche. Er vermisse überhaupt bei den Arbeiten der Neueren ein tieferes Eingehen in das Wesen der Solarisation. Man müsse unbedingt Spektralbeobachtungen heranziehen. (Die Versammlung ermächtigt

den Redner unter Beifall, die zugemessene Redezeit zu überschreiten.) Eder bespricht seine eigenen Versuche, wonach im Sonnenspektrographen die Schwärzung der photographischen Schicht in vielen Fällen mit der Solarisation parallel zu laufen scheine, was man für gewöhnlich als normale Solarisationserscheinung bezeichne. Bei mit Farbstoffen sensibilisierten Platten könne man beobachten, daß im weniger brechbaren Teile die Schwärzung anscheinend parallel mit der Solarisation verläuft, dagegen im Infrarot Solarisationserscheinungen auftreten, ohne daß eine bemerkbare Schwärzung vorhanden wäre (Cyclamin-, Chinolinrot-, Cyaninplatten); Platten, welche mit ammoniakalischem Ortochrom T sensibilisiert und dann abgewaschen wurden, schwärzen sich im grünen und gelben Teile des Spektrums rasch, ohne daß dort Solarisationserscheinungen auftreten, welches z. B. bei Erythrosinplatten unter gleichzeitiger Schwärzung jederzeit geschehe; diese Versuche wurden ohne Anwendung einer getrennten Vorbelichtung ausgeführt und wurde diffuses Licht soweit als möglich im Spektralapparat abgehalten. Diese Beobachtungen ergänzen und erweitern die älteren Angaben Abneys und sprechen gegen die Gerbungstheorie, weil diese beträchtliche Bromabspaltung unter Bildung von wesentlichen Mengen dunklen Silber-Photobromids voraussetzt, denn das abgespaltete Brom soll die Gelatine gerben.

Herr Englisch: Wir reden da große Worte über die Haltbarkeit der Entwickler unter verschiedenen Sulfitzusätzen und wir wissen noch gar nicht, wie und wie weit das Acetonsulfit zerfallen ist. So lange man nicht angibt, so viele Sulfitionen kommen auf so viele Entwicklerionen, habe die Diskussion keinen Wert. Er müsse doch bemerken, daß, wenn man etwas mehr auf physikalisch-chemische Grundbegriffe gehalten hätte, mancher Widerspruch unterblieben wäre. Besonders halte man Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsvermögen fast nie auseinander und unterscheide nicht genügend zwischen den Körpern mit verschiedenen Potentialen. Die Haltbarkeit der Acetonsulfitentwickler scheine ihm doch nicht so klein zu sein, wie behauptet werde; bei ihm stehe ein Pyroentwickler seit 4 Monaten unter ungünstigen äußeren Bedingungen und habe sich, ohne Soda, frisch gehalten. Gegen Herrn Andresen müsse er bemerken, daß niemand geleugnet habe, daß es möglich sei, mit demselben Entwickler belichtetes und unbelichtetes Bromsilber zu reduzieren. Man müsse eben die Reduktionspotentiale abstufen, wenn man die Unterschiede bemerken wolle. Wenn er sich recht erinnere, habe Luther mit verdünnten Entwicklern gearbeitet. Er habe ferner stets die Gerbungstheorie vertreten, und da diese wieder ohne Beweise angegriffen worden sei, müsse er erwidern. Die Theorie sei nicht in seinem Kopf gewachsen, sondern stamme von Luther. Er habe aber nie behauptet, die Gerbung sei der einzige Grund der Solarisation, sondern nur, daß sie eine wesentliche Rolle spiele. Luther habe ihn daraufhin sogar in einem Artikel angegriffen, der aber nicht gedruckt wurde, weil das Archiv f. wiss. Phot. damals einging. Er bedaure, daß die Diskussion seinen Vortrag nicht abgewartet habe. Herr Cramer halte stets seine Versuche entgegen. Man könne aber nicht verlangen, daß er diesen

Versuchen besondere Beweiskraft beimesse. Herr Cramer habe Abneys Versuche über die Solarisation im Spektrum einfach bestritten (Herr Cramer: nicht wiedergefunden), dieselben Versuche, die soeben Herr Eder wieder bestätigt habe. Was von Abneys Versuchen nachgeprüft worden sei, habe sich als ganz richtig erwiesen, nur Herr Cramer habe sie bestritten, obwohl Abney Reaktionen, die Herr Cramer veröffentlicht habe, bereits angegeben hatte; die Schleiergeschichte sei allerdings neu. Er konstatiere, daß sich in diesem Augenblick Herr Cramer auch im Widerspruch mit Herrn Eder befinde. Aber Herr Cramer habe uns sogar den Gefallen getan, sich selbst zu widerlegen. Er und seine Kollegen gäben sich die größte Mühe, konstante Lichtbedingungen herzustellen; die Solarisationstheorie widerlege man aber nach Herrn Cramer, indem man ein Streichholz anzünde und mit dieser konstanten Lichtquelle belichte. Wolle man dann die Platte auf Gerbung prüfen, so fahre man einfach mit dem Fingernagel darüber; gegen solche Reaktionen können wir leider nicht mitkommen.

Herr Ollendorff: Der Zerfall des Acetonsulfits sei eine Aufspaltung einer additionellen Verbindung in ihre Komponenten. Wozu also, um die Wirkung des Acetonsulfits mit anderen Sulfiten vergleichen zu können, die Hereinziehung des Ionenbegriffes?

Herr Englisch: Er wüßte nicht, etwas anderes für die Ionenwirkung vorausgesetzt zu haben.

Herr Precht: Seine Entwicklungsmethode gebe in kurzer Zeit fertige Negative, die andern Korrektionsmethoden nicht. Ihre Möglichkeit bestreite er nicht. Man sollte doch genauer vorgehen und exakte Bedingungen herstellen. Das Sonnenbild erscheine auf den Platten stets vertieft; die solarisierten Stellen zeigten Runzelkorn, wenn man die Schicht vor der Exposition mit Acetonsulfit imprägniert, trocknet, belichtet und normal entwickelt. Bringt man die Entwicklersubstanz und Acetonsulfit in die Schicht, so sei es unmöglich, Solarisation zu erhalten, auch wenn eine durch die imprägnierte Platte hindurch belichtete gewöhnliche Platte vollkommen solarisiert.

Die Diskussion wird unterbrochen durch die photographische Aufnahme der Sektion. Nach derselben verzichtet Herr Englisch auf seinen Vortrag wegen vorgerückter Zeit (siehe diese Zeitschr. I. 364. 1903). Endlich erhält Herr R. Neuhauss das Wort zu seinem Vortrag über den gegenwärtigen „Stand der Farbenphotographie", d. h. des Ausbleichverfahrens (siehe Phot. Rund. 17. S. 149. 1903. Ref. d. Zeitschr. I. 250. 1903). Mit Rücksicht auf diesen Vortrag war die Sitzung außerordentlich stark besucht.

Die Sitzung wurde nach der Wahl des Herrn M. Andresen zum Vorsitzenden des morgigen Tages nach 6 Uhr geschlossen.

V. Sitzung, Samstag, 6. Juni, 9 h.

Vorsitzender Herr M. Andresen.

Herr Miethe zeigt im dreifarbigen Projektionsapparat die gestrige, wohlgelungene Dreifarbenaufnahme der Sektionsmitglieder.



Herr A. Seyewetz spricht „Sur les diverses causes de production et sur la composition du voile dichroique" (siehe d. Zeitschr. I. 195. 1903).

Herr J. Gaedicke teilt mit, daß der dichroitische Schleier besonders leicht eintritt bei sog. korulosen Emulsionen, wie sie für das Lippmannsche Verfahren verwendet werden, erhalten durch Mischen von Gelatine + Silbernitrat mit Gelatine + Bromkalium.

Die Vorträge, die Herr Baekeland hielt, werden von uns nach dem Selbstreferat des Vortragenden nachgetragen werden.

Es folgt Vortrag des Herrn Eichengrün „Über die Erzeugung brauner Töne auf Chlorsilberpapier und Diapositiven.

An der Diskussion, die sich selbstverständlich wieder um die strittige Frage des Zerfalls des Acetonsulfits drehte, beteiligten sich die Herren E. König und Lüppo-Cramer.

Am Nachmittag dieses Tages besuchte die Abteilung die optischen Werkstätten von C. P. Görz in Friedenau.

Am letzten Verhandlungstag, Montag, 8. Juni, 9 Uhr, führte Herr Baekeland den Vorsitz und hielt die noch ausstehenden seiner Vorträge, die ebenfalls an dieser Stelle gedruckt werden sollen.

Herr J. Gaedicke sprach über Doppelsalze von Silber und Natriumthiosulfat (siehe diese Zeitschr. II. 43. 1904).

Herr A. Miethe dankt den Teilnehmern der Sektion für ihre Mitwirkung.

Die Berichte sind den Herren Rednern zur Korrektur vorgelegt worden. Wir danken den Herren, die sie ausgeführt haben, bestens. Eine Stelle aus dem möglichst wortgetreuen Referat über die ersten vier Sitzungen ist gestrichen worden, weil sie ohne wissenschaftliches Interesse war und der Redner glaubt, etwas anderes gesagt zu haben, als meine Aufzeichnungen auswiesen. Wir wollten damit eine unnötige Diskussion vermeiden. E. Englisch.

Referate.

Farbenphotographie.

Julius Rheinberg. Ein Vorschlag der Farbenphotographie ohne Farbfilter. (Brit. Journal LI. Nr. 2278. 7—8. Jan. 1904.)

Eine Linse entwerfe ein 2 Zoll großes Bild auf einem Linienraster, dessen undurchsichtige Linien doppelt so dick seien wie die durchsichtigen (300 Linien per Zoll). Von diesem nun linierten Bild entwerfe ein zweites Objektiv ein vergrößertes Bild. Dicht bei diesem zweiten Objektiv stehe aber ein sehr spitzwinkliges Prisma, das die weißen Linien des Bildes zu Spektra derart auseinanderzieht, daß diese sich gerade berühren. In der Einstellebene des Objektivs entsteht jetzt ein farbig gestreiftes Bild. Licht und Farbe fehlen dort, wo im linierten Bild des ersten Objektivs die betreffende Farbe fehlte. Macht man eine Aufnahme und ein Diapositiv, so ist dieses undurchsichtig, wo Licht gewirkt hat; wo die Farbe fehlte, ist es undurchsichtig, ganz wie bei Joly. Zur Aufnahme ist ein Kompensationsfilter vor dem ersten Objektiv nötig.

Bringt man das Diapositiv an den Ort der Aufnahmeplatte und betrachtet durch den Aufnahmeapparat hindurch das Bild, so erscheint dieses farbig liniert und mit schwarz vermischt, ganz wie bei Joly. Die Idee ist entschieden hübsch und unschwer auszuführen. E. Englisch.

J. M. Eder. Spektralanalytische Studien über photographischen Dreifarbendruck. 31 S. Mit 5 Textfiguren und 2 Tafeln. Besonders abgedruckt aus dem 72. Bande der Denkschriften der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien 1902, Carl Gerold.

Zur Herstellung photographischer Dreifarbendrucke werden bekanntlich drei Aufnahmen auf je eine rotgelb-, grün- und blau-violettempfindliche Platte unter Zwischenschalten eines Orange-, Grün- resp. Violettfilters gemacht, und diese drei Negative (resp. Druckclichés) mit Farben gedruckt, welche den Filterfarben komplementär sind. Um die wissenschaftliche Grundlage des für die Praxis sehr wichtigen Dreifarbendruckverfahrens zu festigen, hat Eder eingehende spektroskopische Studien über die verschiedenen Lichtfilter, über das Spektrum des von Druckfarben etc. reflektierten Lichtes und über das spektrographische Verhalten der für dieses Verfahren in Betracht kommenden Plattensorten angestellt. Zunächst wurde ziffernmäßig der photographische Effekt der Lichtfilter mit ihrer quantitativen Spektralabsorption in Zusammenhang gebracht, d. h. es wurde vornehmlich die Beziehung zwischen der Expositionszeit und der Wirkung in den vor dem Filter in höherem Maße absorbierten Spektralteilen festgestellt. Sodann untersuchte Verf. die Reflexionsspektren von Farben, welche zur Herstellung von Probetafeln (Zinnober, Schweinfurter Grün, Methylviolettlack) und für den Dreifarbendruck (Krapplack, Chromgelb und Miloriblau) Verwendung finden. Es ergab sich, daß diese Farben immer Farbgemische reflektieren, und zwar vor allem Farben aus den spektralen Nachbarzonen ihrer Hauptfarbe. Das bedeutet eine Erschwerung der Möglichkeit, die photographische Wirkung der Maler- und Druckfarben durch besondere Filter und Platten in entsprechender Weise zu separieren.

Verf. hat ferner eine größere Anzahl farbempfindlicher Platten bezüglich ihrer Verwendbarkeit für den Dreifarbendruck spektrographisch untersucht. Als *Gelbdruckplatte* (blauviolettempfindlich) kommen nasse Jodsilber- und Jodbromsilber-Kollodiumplatten, welche ohne Lichtfilter benutzt werden können, sowie Bromsilbergelatineplatten in Betracht. Letztere verwendet man unter Zwischenschaltung eines Methylviolettfilters, hinter welchem die Schwärzungskurve fast genau so verläuft, wie bei direkter Belichtung.

Als *Rotdruckplatte* (grünempfindlich) ist am geeignetsten die Erythrosinplatte, erfordert aber wegen der geringen Blaugrün- und der zu hohen Gelbempfindlichkeit ein gut abgestimmtes Filter und reichliche Belichtung. Sehr gut ist ferner die mit Monobromfluoresceïnsilber sensibilisierte Bromsilberkollodiumplatte, bei der ein schwächeres Dämpfungsfilter genügt. Beide Plattensorten erfordern außerdem der hohen Eigenempfindlichkeit

des Bromsilbers für Blauviolett wegen die Einschaltung passender Gelbfilter. Als *Blaudruckplatte* (rotempfindlich) verwendet man für den Dreifarbenlichtdruck am besten mit Wollschwarz (nach Valenta) sensibilisierte Bromsilbergelatineplatten, für Autotypie Albertsche Kollodiumemulsion, die mit Äthylviolett und Monobromfluoresceïn versetzt ist. Diese Platten werden hinter Orangefiltern belichtet. Die spektrographischen Untersuchungsergebnisse des Verf. sind in einer vorzüglich ausgeführten Lichtdrucktafel beigefügt.

Bei seinen umfangreichen Untersuchungen über die geeignetsten Lichtfilter, welche unter Beifügung ausführlicher Tabellen und graphischer Darstellungen der Absorptionsverhältnisse mitgeteilt werden, gelangte Verf. zu folgenden Resultaten:

Das beste *Violettfilter* ist eine Methylviolettlösung 1 : 10000 in 1 cm dicken Schicht. Als geignetstes *Grünfilter* dient eine Mischung von 85 cm^3 Wasser, 30 cm^3 Ammoniumpikrat 1 : 200, und 15 cm^3 Neupatentblau 1 : 1000 für Erythrosinbadeplatten, resp. 10 cm^3 Neupatentblau 1 : 1000 für Lumières gelbgrünempfindliche Platten, oder 5 cm^3 Neupatentblau 1 : 1000 für Monobromfluoresceïnkollodium; durch das Ammoniumpikrat wird die schon erwähnte notwendige Dämpfung des Blauviolett erreicht. Das zweckmäßigste *Orangefilter* ist eine Lösung von Naphtolorange 1 : 500 in 1 cm dicken Schicht. In einem Kapitel werden noch die Eigenschaften von Bichromatfiltern, welche milde Dämpfungsfilter für Erythrosinplatten sind, sowie von Auramin-, von Säuregrün- plus Bichromat- und von Tolanrotfiltern beschrieben.

Es folgen nun praktische Mitteilungen, welche ein Bild davon geben, wie sich die mitgeteilten spektroskopischen Ergebnisse für die Praxis anwenden lassen; die Ausführungen werden durch vortreffliche, zum Teil farbige Reproduktionen erläutert. Es zeigt sich u. a., daß das System der Dreiteilung des Spektrums in genau oder beinahe aneinanderstoßende Zonen das beste Resultat ergibt, während Übereinandergreifen derselben kein präzise Farbenwiedergabe liefert. Ferner wird die technische Verwendung der Dreifarbennegative für photomechanische Druckverfahren kurz beschrieben. Ein weiteres Kapitel behandelt die Wahl der photographischen Objekte für den Dreifarbendruck. Es ergibt sich, daß bei Anwendung nasser Kollodiumplatten eine Korrektur der gewöhnlichen Reproduktionsobjektive für *D* und *g*, eine solche der Apochromate für *C*, *F* und *G'* genügt; bei Gelatineplatten macht es keinen wesentlichen Unterschied, ob die Objektive für *D* und *G'*, oder für *D* und *h* achromatisch sind.

Die Untersuchungen und Ausführungen des Verf. sind von um so höherem Interesse, da die Druckerei der K. K. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt durch praktische Verwertung der wissenschaftlichen Versuchsergebnisse Eders anerkannt schöne Dreifarbendrucke erzielt hat, von deren Vortrefflichkeit sich der Ref. dank der Liebenswürdigkeit des Verf. hat überzeugen können. Man begegnet bisweilen der Meinung, daß der Dreifarbendruck, dessen Grundlagen doch ganz besonders von Maxwell und von Helmholtz angegeben wurden und dessen praktische Ausführung von Ducos du Hauron, Ives, Miethe, Lumière,

Eder u. a. auf Grund mühsamer Untersuchungen ermöglicht wurde, kein Gebiet der wissenschaftlichen Photographie, sondern reine Sache der Technik sei. Aus dem oben Mitgeteilten erkennt man aber ohne Frage, wie reichhaltig dieses Gebiet an wissenschaftlichen Problemen ist, und wieviel sicherer eine zielbewußte Anwendung physikalischer und chemischer Untersuchungsmethoden zu günstigen Resultaten führt, als lediglich praktisches Ausprobieren. — Man vergleiche auch hierzu J. M. Eder, Sensitometrische Prüfung gewöhnlicher und orthochromatischer Platten (Vortrag, gehalten auf dem Kongreß für angewandte Chemie in Berlin, Juni 1903) Zeitschr. für wissenschaftl. Photogr. I, 119. 1903. Phot. Corr. 1903. 426.

Karl Schaum.

A. Miethe. Lichtfilter für Dreifarbendruck. (Phot. Journal, Jubilee Number, 214—218. 1903.)

Die Selektionsfilter für Dreifarbendruck müssen sehr sorgfältig auf die Plattenempfindlichkeit abgestimmt werden. Eine einfachere Methode, die allerdings nur im Atelier der Reproduktionsanstalt, nicht im Freien anwendbar ist, ist die, reine Farbfilter zu verwenden und die Negative für den Blaudruck durch aufeinanderfolgende Aufnahmen durch das Rotfilter und das Grünfilter, und die für den Rotdruck durch Aufnahmen durch Grün- und Blaufilter herzustellen. Für den Gelbdruck genügt die einzige Aufnahme durch das Blaufilter. Das Rotfilter ist durchlässig für 750—600 $\mu\mu$, das Grünfilter für 600—500 $\mu\mu$, das Blaufilter für 500—400 $\mu\mu$. Es genügt dann, die Belichtungsverhältnisse für die Filter experimentell zu bestimmen; für die Äthylrotplatte ist z. B. das Verhältnis von Rot zu Grün wie 15 : 1, von Grün zu Blau wie 30 : 1.

E. Englisch.

A. Gurtners D.R.P. 146, 149/150/151 gehen auf die Herstellung mehrfarbiger Photographien durch Vereinigung eines blauen und orangefarbenen Bildes, wobei man mit einer Aufnahme auskommt. Eine blauempfindliche Platte wird mit einem Farbstoff imprägniert, der als Filter für die mit der Schicht an sie anliegende gelb-grünempfindliche Platte dient. Diese Doppelplatte ist das neue; man exponiert durch die Blauplatte hindurch; das übrige ist nichts als das längst bekannte Zweifarbenverfahren, das aber niemals richtige Werte liefern kann. Kopiert wird die Blauplatte auf eine Chlorsilberauskopierplatte, die nur fixiert wird und das Orangemonochrom liefert; die Gelbplatte wird auf eine Blaueisenplatte kopiert oder eine Silberkopie wird in bekannter Weise durch Ferricyankaliumtonung blau gemacht. Da blau vorschlägt, muß eventuell in alkalischen Lösungen abgeschwächt werden. Gurtner empfiehlt sein Verfahren selbst nur für Landschaften, in denen kein Rot vorkommt; möglicherweise eignet sich das immerhin sehr viel einfachere Verfahren für zweifarbige Mikrophotogramme.

Englisch.

J. Rieder. Galvanotechnik und Photographie. (Zeitschr. f. Elektrochemie, 911—913. 1903.)

Verf. denkt daran, daß, wenn auf einer Selenplatte ein Bild entworfen würde, die verschiedenen Stellen dieser Platte entsprechend der

verschiedenen Helligkeit des Bildes verschiedenen Widerstand haben müßten, woraus bei der Benutzung der Platte als Anode in einem elektrolytischen Prozeß verschieden dicke Niederschläge resultieren müßten. Bei geeigneter Dicke der Niederschläge werden diese als dünne Blättchen farbig sein und vielleicht mit der Beleuchtungsfarbe übereinstimmen. Da der Versuch mit Selen nicht gemacht werden konnte, wurden Daguerreotypen hergestellt, die als Anoden in ein Bleioxyd-Kalilaugebad kamen, wobei sie Farben annahmen.[1]) Man kann zum gleichen Zweck die Bilder vergolden oder durch Kochen in einer Platinchlorid-Chlornatriumlösung platinieren. Die Farben stimmten nicht; die Daguerreotypen waren von gewöhnlichen Negativen im Kopierverfahren hergestellt; die Unterlassung des Versuchs bewahrte den Verf. vor der Enttäuschung, daß auch bei farbigen Transparenten die Farben nicht gestimmt hätten. Die Beobachtung, daß belichtete Jodsilberschichten nicht nur nach Daguerre durch Quecksilberdämpfe, sondern auch elektrolytisch entwickelbar seien, stammt unseres Wissens von Waterhouse (Teachings on Daguerreotype, Trail Taylor Memorial Lecture 1899), wenn sie nicht noch älter ist. Was aber die richtige Farbenwiedergabe durch dünne Blättchen in diesem Verfahren angeht, so müßte die Lichtwirkung auf die empfindliche Schicht proportional sein der wirkenden Wellenlänge; der Niederschlag von Hg müßte proportional werden der veränderten AgJ-Menge (jedes andere Verhältnis, das etwa gar korrigierend wirken könnte, ist unmöglich), und endlich müßte der elektrolytische Niederschlag proportional sein der Amalgammenge. Alle diese drei Bedingungen sind nicht erfüllt; aber selbst wenn sie es wären, bliebe eine neue Unmöglichkeit. Die veränderte AgJ-Menge, die Amalgammenge, dasselbe was wir bei Bromsilberplatten als Dichtigkeit bezeichnen, wäre dann für eine bestimmte Lichtintensität gegeben durch $S = f(\lambda)$. Andererseits ist aber S für jede Wellenlänge bedingt durch Intensität und Belichtungszeit, also $S = \varphi(i_\lambda t)$, oder einfacher, da man bei einem Bild dieselbe Belichtungszeit hat, $S = \varphi(i_\lambda)$. Man wird stets für zwei verschiedene λ und λ' und zwei zugehörige i und i' die Beziehung haben: $f(\lambda_i) = f(\lambda'_{i'})$, bezw. $\varphi(i_\lambda) = \varphi(i'_{\lambda'})$ und auch $f(\lambda_i) = \varphi(i'_{\lambda'})$, und daher werden gleiche Niederschlagsmengen, gleiche Blättchendicken und gleiche Farben resultieren. Das Problem der farbigen Photographie kann von diesem Punkt aus nicht angegriffen werden. E. Englisch.

Ein neues Kopierverfahren in natürlichen Farben. (R. Neuhauss, Phot. Rundschau, 21—22, 1904. J. Gädicke, Phot. Wochenbl. 1—3, 1904. P. Hannecke, Phot. Mitt. 19. 1904.)

Man traut seinen Augen nicht, wenn man die Hesekielsche Ankündigung liest: farbige Bilder sind durch einmaligen Kopierprozeß von

1) Die Farben entstehen leicht auf Kupfer und Nickel im erwärmten Bad: 5 l Wasser, 1 Grammmolekül Kupfersulfat, 2 Natriumthiosulfat, oder in 6 l Wasser, 1 Kupfersulfat, 1 Bleiacetat, 2 Thiosulfat. (J. Girard, Rev. gén. de chimie appliquée. 464. 1902.)

allen gewöhnlichen Aufnahmenegativen in beliebiger Anzahl leicht herstellbar. Neuhauss sagt, die Sache ist von verblüffender Einfachheit, sie ist in der Theorie richtig und ausführbar. Das ist sie eben leider wieder einmal nicht, und was vom vorigen Versuch über Farbenwiedergabe und Töne gesagt wurde, gilt ohne alle Einschränkung für dieses neue Verfahren des österreichischen Oberleutnants von Slavik. Er will die verschiedene photochemische Wirkung verschiedener Farben ausnützen. Ein Pigmentpapier trägt zu oberst eine blaue, darunter eine grüne, zu unterst eine rote Schicht. Im stark gedeckten Himmel des Landschaftsnegativs wird nur die oberste Schicht unlöslich, beim Übertrag erscheint der Himmel blau; weniger gedeckt ist das Grün des Laubes, hier geht die Lichtwirkung bis zur grünen Schicht des Pigmentpapiers; endlich hat Rot garnicht gewirkt, die ganze Dicke des Pigmentpapiers wird unlöslich, Rot erscheint an richtiger Stelle im Positiv. Das wäre alles recht, wenn die Farben alle dieselbe Helligkeit hätten. Man muß übrigens mehr als drei Schichten anwenden, und das Papier ist nach der Art der Platte abzustimmen. Auch das kann den Grundfehler nicht heilen, man müßte auch noch nach dem Objekt abstimmen, was unmöglich ist. Ein Cylinderhut, der im Monochrom vom tiefsten Schwarz bis zum hellsten Glanzlicht strahlt, müßte farbig vom Rot über das ganze Spektrum und mit blauem Licht leuchten, unbhängig von der „Abstimmung“; eine Schneelandschaft mit blauen (statt gelben) Lichtern, grünem Himmel und roten Fichten gäbe sicher eine ungeahnte Symphonie. Gädicke bemerkt, die Effekte, die ihm gezeigt wurden, seien hübsch gewesen, die Farben seien aber nicht richtig und sehr viel liege jedenfalls an der Entwicklung. Da die Farbschichten undurchsichtig sein sollen, wird wohl zum roten Teil wenig Licht dringen und dieses sehr hart kopieren. Außerdem fehlen Mischfarben. — Hannecke bemerkt, es handle sich nicht um Photographie in Naturfarben. Man erhalte ein Bild mit gewissen Farbentönen, die sich bei geeigneten Aufnahmeobjekten recht harmonisch ausnehmen. Zu einer neuen Mitteilung sagt Neuhauss (Rundschau, S. 22. 1904), man könne merkwürdigerweise dieselben Bilder doppelt übertragen, wohl weil die Farben von unten durchscheinen (s. dagegen oben). Das zeigt doch nur, wie wenig richtig die Farben kommen und welch geringe Ansprüche gestellt werden können. Das Papier hat jetzt acht Schichten, unten schwarz. Neuhauss hofft, die Monochrome würden künftig von den photographischen Ausstellungen verschwinden.

Leider ist solch mangelhafte Farbenwiedergabe mit Seitensprüngen nur zu geeignet, die in den letzten Jahrzehnten infolge gesteigerten malerischen Empfindens mühsam verbesserte Farbenschätzung aufs neue zu verschlechtern und von diesem Standpunkte aus sind solche farbenphotographische Einfälle um so mehr zu verwerfen, als ein einfach ausführbares Verfahren hier viel schlechter wirken muß, als etwa die Dreifarbendruckmethoden, die jedenfalls richtige Werte liefern können, damit zur Vergleichung anspornen, sonst aber als bloße Spielobjekte zu umständlich sind und zu unbefriedigend arbeiten, so daß sie schnell wieder verlassen werden. Das Verfahren ist nicht einmal neu.

E. Englisch.

Physiologische Optik.

E. G. Willcock. Radium und Tiere. (Nature 69, No. 1777. 55. 1903.)

Dixon hatte negative Resultate erhalten; nach Willcock ist Actinosphaerium nach zweistündiger Bestrahlung tot; Stentor zieht sich zusammen, wird bewegungslos; frei schwimmende Exemplare weichen den Radiumstrahlen langsam aus. Ebenso Hydra viridis und fusca den β-Strahlen; die dritte Bestrahlung wirkt tödlich. Euglenia viridis wird unter dem Einfluß von β- und γ-Strahlen beweglich. E. Englisch.

Henry H. Dixon und **J. T. Wigham.** Wirkung von Radium auf Bakterien. (Nature 69, Nr. 1778. 81. 1903.)

β-Strahlen verhindern das Wachstum des Bacillus pyocyaneus, B. typhosus, B. prodigiosus und B. anthracis in Agar-Agar.

E. Englisch.

Neue Bücher.

C. Kaiserling. Lehrbuch der Mikrophotographie. (Photographische Bibliothek. Bd. 18. Berlin, Gustav Schmidt. 1903. 179 S. Preis 4 Mk.

Das Buch ist eine Erweiterung der betreffenden Kapitel aus des Verf.s „Praktikum der wissenschaftlichen Photographie". Es behandelt in einem allgemeinen Teil die Projektions- und Vergrößerungsapparate, die Lichtquellen und die für mikrophotographische Zwecke geeigneten Objektive und Kameras. Ein spezieller Teil bespricht die Methoden der Beleuchtung, Einstellung und Aufnahme, die Filter und eine Reihe Hilfsapparate des Mikroskops, wie spektroskopische und Polarisationsvorrichtungen. Endlich gibt ein dritter Teil eine ganz kurze Übersicht der photographischen Technik. Wesentlich mit Rücksicht auf die Bedürfnisse des Mediziners geschrieben, enthält sich das Buch aller theoretischen Betrachtungen über Strahlengang und Aberrationen und gibt im Wesentlichen einen vortrefflichen Leitfaden für die Praxis, der sich bestens bewähren wird. Die Art des Stoffes bringt es mit sich, daß man über einige Punkte anderer Ansicht sein kann als der Verf. Um eins herauszuheben, hält Ref. das bei den Medizinern übliche Grünfilter, das fast stets auch Blau durchläßt, für eine schlechte Konzession zur Erreichung kürzerer Belichtungszeit, denn man büßt bei den photographisch nicht korrigierten Mikroskopobjektiven dadurch bedeutend an Schärfe ein.

Precht.

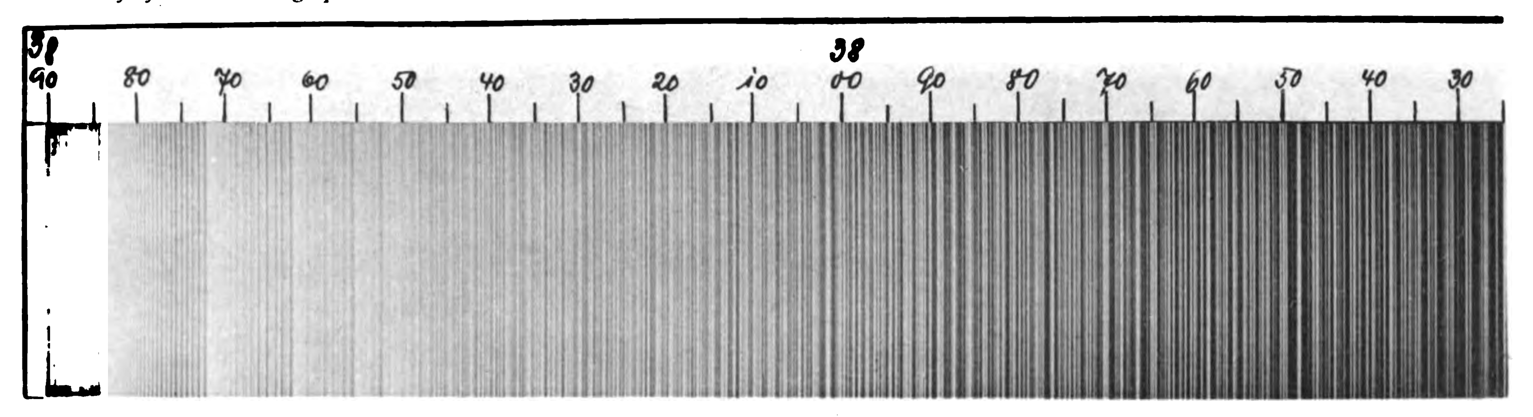
Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

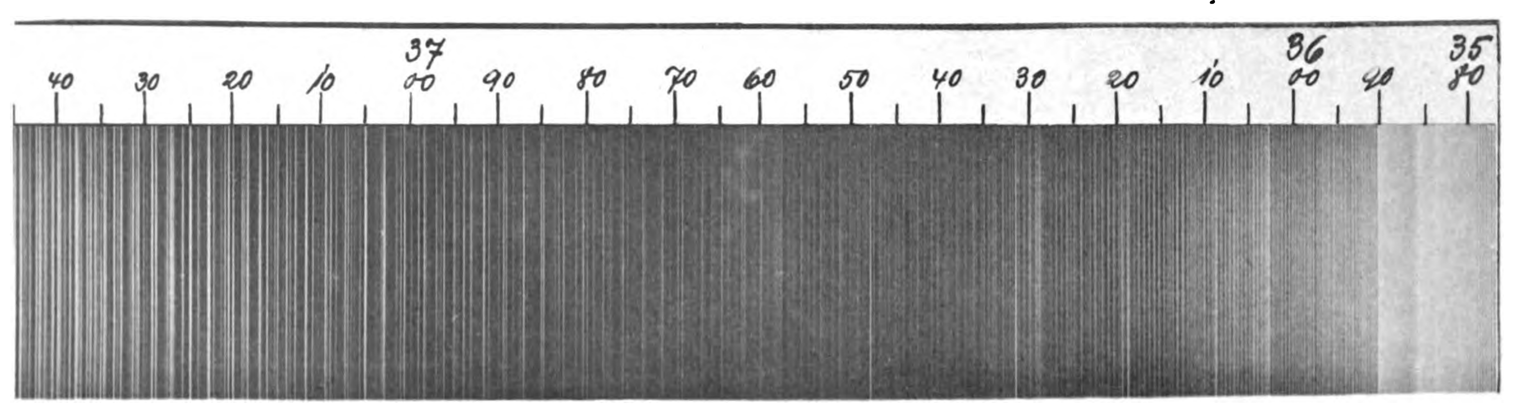
Karl Zeiss, optische Werkstätte, Jena. *Der Verant.*

Berichtigung zu Bd. II, Heft 1.

pag. 12, Reihe 6 v. u. lies: Alkoholreste statt Alkalireste.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. ENGLISCH in Stuttgart.





Franz Jungbluth.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 3.

Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe.

Von Franz Jungbluth.

(Mit 1 Abbildung im Text und 1 Tafel.)

Photographiert man das Spektrum eines zwischen Kohlestäben übergehenden galvanischen Lichtbogens in *kleiner* Dispersion, so zeigt die Aufnahme neun breite, helle Streifen oder Bänder, welche sich über die ganze Länge des Spektrums erstrecken und alle nach dem violetten Ende hin abschattiert sind.[1]) Betrachtet man dieses Spektrum bei Benutzung *stärkerer* Dispersion genauer, so sieht man, daß jeder dieser Streifen aus einer großen Anzahl feiner Linien besteht, welche an den hellsten Stellen, den „Kanten“, sehr nahe zusammenliegen, von diesen ausgehend aber sich immer weiter voneinander entfernen, wenn man nach dem violetten Ende hin geht. Meist hat nun jedes Band nicht nur *eine* solche Kante, sondern mehrere kurz hintereinanderliegende; die Gesamtheit dieser zusammengehörigen Kanten oder Köpfe mit ihren dahinterliegenden Linien, die also in kleiner Dispersion *einen* solchen Streifen bildet, nennt man eine Bandengruppe.[2]) Aus den Ergebnissen mehrfacher Untersuchungen schließend, hat man sich die Meinung gebildet, daß fünf der eben erwähnten neun Bandengruppen der *Kohle* selbst zuzuschreiben sind, während die vier anderen Gruppen ihren Ursprung einer Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff der umgebenden Luft zu *Cyan* verdanken.

1) Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. 1900. Kap. II. § 161 und folgende; hierzu speziell: L. Thomas, Sur la constitution de l'arc éléctrique. Compt. rend. de l'Acad. des sciences 1894. **119.** p. 728—730.

2) Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. 1902. Kap. VIII. §§ 383, 384.

Es ist das Verdienst von Kayser und Runge,[1]) einzelne dieser Kohle- bezw. Cyanbandengruppen gemessen und auf Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Linien geprüft zu haben. Von allen untersuchten Bandengruppen erschien ihnen die dritte Cyanbandengruppe, welche bei der Wellenlänge λ 3884[2]) beginnt, als die interessanteste.[3]) Bei genügend großer Dispersion sieht man bei dieser Bande (siehe die Tafel) schon mit bloßem Auge, daß von der ersten Kante eine Reihe von Linien ausgeht, deren Abstände in dem Maße, wie sie sich von der Kante entfernen, zunehmen. Bei λ 3872 setzt dann eine zweite Kante ein, so daß hier das Bild schon ein verwickelteres wird; immerhin erkennt man noch, besonders in einiger Entfernung von der zweiten Kante, die stärkeren Linien der von der ersten Kante ausgehenden Linienserie, wohingegen die von der zweiten Kante auslaufende Reihe weniger gut zu übersehen ist. Bei der Wellenlänge λ 3862 kommt dann eine dritte Kante hinzu, von welcher wieder eine neue Linienreihe ausgeht, während gleichzeitig die von den beiden ersten Kanten herkommenden Serien weiterlaufen, bei der Wellenlänge λ 3855 dann noch eine vierte und bei λ 3852 scheinbar noch eine fünfte Kante. Hinter dieser Kante nun ist das Bild ein sehr kompliziertes, da hier alle Serien übereinanderfallen, und es würde kaum möglich sein, die einzelnen Serien weiter zu verfolgen, wenn die Linien verschiedener Reihen sich nicht in ihren Intensitäten unterschieden. Es ist aber ganz deutlich zu bemerken, daß die von der ersten Kante ausgehende Serie viel stärkere Linien aufweist, als die von der zweiten Kante ausgehende, diese wieder stärkere, als die von der dritten Kante ausgehende, u. s. f. Bei dieser Arbeit des Heraussuchens der Serien kommt uns der Umstand, daß Linien verschiedener Serien koinzidieren, was infolge der ungleich großen Abstände zwischen den Linien in den einzelnen Reihen häufiger geschieht, sehr zu Hilfe. An den Stellen, wo z. B. mehrere Serien in einer Linie koinzidieren, sieht man dann neben der starken, gemeinschaftlichen Linie zunächst eine schwache Linie, dicht daneben eine stärkere, dann noch eine stärkere und vielleicht sogar eine vierte stärkste (z. B. bei $\lambda\lambda$ 3837, 3801, 3768, 3705).

1) H. Kayser u. C. Runge, Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektra der Kohle. Abhandl. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin vom Jahre 1889.

2) Über Einheiten der Wellenlängen vergl.: H. Kayser, Einleitung zu Bd. I des Handbuchs der Spektroskopie.

3) H. Kayser und C. Runge, Über die im galv. Lichtbogen u s.w. Abhandl. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin. 1889. § 4.

Kayser und Runge unterzogen sich nun der mühevollen Arbeit, die von den drei ersten Kanten ausgehenden Serien so weit wie möglich aus dem Liniengewirr herauszusuchen und die Gesetze, nach welchen die Linien gelagert sind, zu studieren.[1]) Wenige Jahre vorher hatte Deslandres[2]) ähnliche Untersuchungen an anderen Bandenspektren angestellt und hatte gefunden, daß die Schwingungszahlen der aufeinanderfolgenden Linien einer Serie eine arithmetische Reihe bilden. Dieses Gesetz prüften nun Kayser und Runge an den drei gefundenen Serien und gelangten dabei zu dem Schluß, daß es nur für den Anfang einer jeden Serie richtig ist, während später die Linien wesentlich näher zusammenliegen, als es nach dem Gesetz der arithmetischen Reihe der Fall wäre. Das Deslandressche Gesetz erwies sich also nur als eine Annäherung an die wahre Struktur dieser Bandengruppe.

Zu ganz anderen Vorstellungen über den Bau der Banden gelangte Thiele[3]) durch seine eingehenden Untersuchungen von Spektren. Er wurde zu der Annahme geführt, daß die Wellenlängen der Linien einer Serie sich darstellen lassen durch die Gleichung:

$$\lambda = f[(n + c)^2],$$

worin n die Werte der ganzen Zahlen durchläuft und die Konstante c die „*Phase*" der Serie genannt wird. Nach dieser Gleichung muß λ einen kleinsten Wert: $\lambda_0 = f(0)$ und einen größten Wert: $\lambda_\infty = f(\infty)$ haben; die physikalische Bedeutung dieser Folgerung ist, daß jede Serie nicht nur einen *Kopf* (bei λ_0) besitzt, in welchem eine endliche Menge Linien zusammenliegt und von welchem die Serie mit wachsenden Abständen ausgeht, sondern auch eine *entgegengesetzte Stelle* (bei λ_∞), zu welcher die Serie mit wieder abnehmenden Abständen hinläuft und in welcher eine unendliche Anzahl von Linien aufeinanderliegt. Diese Stelle nennt Thiele im Gegensatz zum Kopf den „*Schwanz*" der Serie; sie muß also eine Schattierung nach Rot hin zeigen. Während also Deslandres nach dem Gesetz der

1) H. Kayser und C. Runge, Über die im galv. Lichtbogen u.s.w. Abhandl. Berl. Akad. 1889. § 9.

2) H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Compt. rend. **104.** p. 972—976. 1887. — Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. Compt. rend. **103.** p. 375 bis 379. 1886.

3) T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophysical Journal. **6.** p. 65—76. 1897. — Resolution into series of the third band of the carbon band-spectrum. Astrophysical Journ. **8.** p. 1—27. 1898.

arithmetischen Reihe stetig wachsende Abstände zwischen den aufeinanderfolgenden Linien einer Serie annimmt, sagt die Theorie von Thiele aus, daß diese Abstände in einer gewissen Entfernung von der Kante ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen.

Um die Richtigkeit dieser Theorie zu prüfen, greift nun Prof. Kayser [1]) wieder zu den Messungen der dritten Cyanbandengruppe; aber leider erweisen sich für diese Prüfung die Messungen als nicht genügend genau. Zwar glaubten Kayser und Runge schon bei ihren ersten Untersuchungen im Jahre 1889 [2]) ähnliche Beobachtungen gemacht zu haben. „Der Abstand der Linien wächst nur bis zu einem gewissen Punkte, dann bleibt er konstant, noch weiter *scheint* er sehr schnell abzunehmen; aber“, so fahren sie fort, „hier wird das Bild überhaupt sehr unklar, man kann die Serien nicht mehr unterscheiden.“ In demselben Abschnitt heißt es weiter: „Es sieht beinahe so aus, als ob die Serien wieder zu Kanten (z. B. bei $\lambda = 3603$) zusammenliefen, doch haben wir darüber keine Sicherheit gewinnen können.“ Beide Beobachtungen würden also zugunsten der neuen Theorie sprechen, doch sind sie, wie Prof. Kayser in seinem „Handbuch der Spektroskopie“ [3]) selbst sagt, so unsicher, daß sich aus ihnen kein sicherer Schluß ziehen läßt. Eine ganz ähnliche Beobachtung hat Thiele selbst gemacht; [4]) er bemerkte auf einer Rydbergschen Photographie des Cyanspektrums „certain sudden interruptions of the fogged gray background which might be regarded as the tails of the series in this spectrum, though it is impossible to refer each one to its series.“

Diese Vermutungen wurden vor wenigen Jahren bestätigt durch eine Arbeit von M. King, [5]) die also der Thieleschen Theorie einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit verleiht. King fand bei sehr langer Expositionsdauer auf den Photographien des Kohlespektrums tatsächlich scharf abgegrenzte Kanten, die nach dem roten Ende hin abschattiert waren, also in der den bisher bekannten Kanten entgegengesetzten Richtung. Diese Stellen sprach er als die von

1) H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. II. 1902. Kap. VIII. § 394.

2) H. Kayser und C. Runge, Über die im galv. Lichtbogen u.s.w. Abhandl. Berl. Akad. 1889. § 4.

3) H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. II. 1902. Kap. VIII. p. 486.

4) T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophysical Journal. **6.** 1897. p. 67.

5) A. S. King, Some new peculiarities in the structure of cyanogen bands. Astrophysical Journal. **14.** 1901. p. 323—330. Übersetzt in den Annalen der Physik. 4. Folge. **7.** 1902. p. 791—800.

Thiele vermuteten Schwänze an und fand zwischen ihren Wellenlängen und denen der Köpfe einfache numerische Relationen, welche diese Annahme plausibel erscheinen ließen.

Um nun darüber Klarheit zu erhalten, ob diese Kingsche Annahme und mit ihr die Thielesche Hypothese richtig seien, lag der Gedanke nahe, durch Benutzung stärkerer Dispersion bei den photographischen Aufnahmen, als sie Kayser und Runge angewandt hatten, genauere Messungen der Cyanbandengruppe bei λ 3884 vorzunehmen und an diesen die Gesetzmäßigkeiten in den Serien nachzuprüfen. Einer Anregung in dieser Richtung von seiten des Herrn Prof. Kayser verdanke ich das engere Thema meiner Arbeit.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters,[1]) dessen Krümmungsradius 6,6 m betrug und das etwa 630 Linien auf einem Millimeter besaß, gemacht. Die Gitteraufstellung war die zuerst von Abney[2]) vorgeschlagene mit feststehendem Gitter und fester Kamera und einem auf einem Halbkreise beweglichen Spalt. Herr Dr. Konen, der sich um diese neue Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn Verdienste erworben, hat darüber vor kurzem eingehend berichtet.[3]) Der wesentliche Vorzug dieser Aufstellung liegt darin, daß durch sie Aufnahmen in höheren Ordnungen ermöglicht werden. Als Lichtquelle wurde der violette Kern im Lichtbogen zweier möglichst reiner Kohlestäbe benutzt; einerseits, um dem Bogen immer neuen Stickstoff aus der Atmosphäre zuzuführen, und anderseits, damit der Bogen ruhiger brenne, wurden die Verbrennungsprodukte abgesaugt. Um die verschiedenen Teile der Bandengruppe auf der photographischen Platte scharf zu erhalten, mußten Aufnahmen von sehr verschieden langer Dauer gemacht werden; während die Kanten schon nach 5—10 Minuten hinreichend deutlich erschienen, erforderten die Aufnahmen der gegen das Ende hin liegenden Linien und der Schwänze eine Expositionszeit von etwa 2 Stunden. (Die beigegebene Tafel stellt den positiven Abdruck einer zweistündigen Aufnahme dar; die Kanten sind hierbei überexponiert.) Bei den

1) H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. I. 1900. Kap. I. § 118 und Kap. IV. §§ 435—452.

2) W. de W. Abney, Philosophical Transactions. 1886. **177.** II. p. 457—469; vergl. H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. I. § 450.

3) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. **I.** Heft 10. 1903.

längeren Belichtungszeiten bedurfte es einer Regulierung der Temperatur des Raumes, in welchem das Gitter aufgestellt ist, da eine Erhöhung der Temperatur um $^{5}/_{10}$ Grad, hervorgerufen durch den brennenden Bogen und die meist auf 5 Ampère beanspruchten Widerstände, eine merkliche Verschiebung des Spektrums, d. h. ein Undeutlichwerden der Linien, zur Folge hatte. Bei den Aufnahmen wurden gewöhnliche Trockenplatten benutzt; entwickelt wurde meistens mit Glycin. Die Probeaufnahmen zeigten, daß in der *dritten Ordnung* die Dispersion gerade die erwünschte Größe hatte, um genügend genaue Messungen vornehmen zu können. Das Messen der Platten geschah mit Hilfe der nach den Angaben von Prof. Kayser [1]) konstruierten Teilmaschine; als Normalen wurden die von Kayser [2]) berechneten Eisenlinien benutzt. Auf *einen* Teilstrich der Maschine kamen im Mittel 0,284 Angström-Einheiten; der mittlere Fehler beträgt bei gut zu messenden Linien 0,003 A.-E.

Die Anwendung der starken Dispersion, die hauptsächlich gemacht wurde, um genauere Messungen zu ermöglichen, erwies sich auch insofern als fruchtbar, als sie uns über verschiedene *Eigentümlichkeiten im Bau der Bandengruppe* belehrte, über die man bisher noch nicht unterrichtet war. Betrachtet man zunächst den Teil der Bande, welcher zwischen dem ersten und zweiten Kopf liegt, so sieht man drei Serien, welche vom ersten Kopf ausgehen, als erste eine ganz schwache, die nur stellenweise und auch dann nur sehr schlecht zu sehen ist, dann eine Serie von starken, dicht nebeneinander liegenden Doppellinien, und endlich eine letzte, ebenfalls starke Serie. Es hat den Anschein, als ob diese letzte Serie die eigentliche Kante bei λ 3883,56 bilde, die Doppellinienserie aber schon vorher, etwa bei λ 3883,63 beginne, eine Erscheinung, die auch schon an anderen Bandengruppen beobachtet worden ist.[3]) Beachtenswert ist der Intensitätsverlauf in diesen beiden Serien; während nämlich die Serie der Doppellinien im Anfang die stärkere ist, dann aber schnell an Intensität abnimmt und schon bei λ 3838 kaum noch zu erkennen ist, entwickelt sich die zuerst schwächere letzte Serie, die einmal sogar (bei λ 3875) gar nicht sichtbar ist, zu immer größerer Intensität und bildet die starke Hauptserie, die Kayser und Runge schon bis λ 3640 verfolgen konnten. Auch

1) Vergl. H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. I. Kap. V. § 567.

2) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Annalen der Physik. Bd. III. 4. Folge.

3) Vergl. H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. II. p. 484.

diese Beobachtungen decken sich mit an anderen Banden schon früher gemachten.[1]) Hinter dem zweiten Kopf ist das Bild selbst bei dieser großen Auflösung ein so verwickeltes, daß sich eine bestimmte Aussage über die Struktur nicht machen läßt; doch hat es den Anschein, als ob auch hier wieder zwei Hauptserien ausgingen, die aber dieses Mal beide aus Doppellinien bestehen. Bei den folgenden Kanten ist die Entwirrung unmöglich.

Verfolgt man die Serien in ihrem ferneren Verlauf, so zeigt sich eine weitere Eigentümlichkeit, die seltsamerweise vorher noch nicht beobachtet worden ist, obgleich sie auch schon in der ersten Ordnung deutlich zu erkennen ist. Die Linien werden nämlich mit zunehmendem Abstand vom Beginn der Bande immer breiter und teilen sich schließlich, wenn sie eine Breite von etwa 0,07 A.-E. erreicht haben: es zeigen sich *Doppellinien*, ähnlich den Doppellinien kurz vor und hinter dem zweiten Kopfe. Der Abstand dieser getrennten Linien wächst noch bis zu einer Größe von 0,09—0,1 A.-E., um dann abzunehmen, bis endlich wieder eine Vereinigung zu einer Linie stattfindet. Dieses Verhalten zeigen alle gefundenen Serien in gleicher Weise, so daß in gewissen Teilen der Bandengruppe (z. B. vor und hinter λ 3700, siehe die Tafel) nur Doppellinien liegen. (Zum Verständnis der Tafel sei bemerkt, daß die scharfen, starken, einfachen Linien auf der Photographie von Eisenverunreinigungen der benutzten Kohlen herrühren.) Diese Erscheinung, die man anders ausgedrückt so beschreiben kann, daß man sagt, die Bande besteht aus Doppellinien, die teilweise nahe zusammen und sogar aufeinander liegen, ist recht bemerkenswert und darf bei einer endgültigen Theorie über den Ursprung der Spektra nicht außer acht gelassen werden. (Es sei hier nebenher erwähnt, daß die vierte Cyanbandengruppe bei λ 3590 dasselbe Verhalten zeigt.)

In dieser Erscheinung ist aber eine Unregelmäßigkeit zu bemerken, welche so häufig wiederkehrt, daß man sie fast als Regelmäßigkeit ansprechen möchte. Es finden sich nämlich Stellen — an denen, aus dem Bau der Serien folgend, eine Doppellinie liegen müßte —, wo diese plötzlich fehlt, an ihrer Stelle aber dicht neben der gesetzmäßigen Lage eine stärkere, einfache Linie liegt. Betrachtet man z. B. das Stück zwischen den beiden ersten Kanten, so sieht man, daß kurz vor dem zweiten Kopf (etwa bei λ 3873) eine solche Unterbrechung in der Serie der Doppellinien eintritt;

1) Vergl. H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. II p. 483 oben.

dieselbe Erscheinung trifft man im Verlaufe der anderen Serien noch verschiedene Male — in den beigefügten Zahlentabellen sind die Stellen leicht zu ersehen —, und zwar in so ausgesprochener Weise, daß eine durch zufälliges Aufeinanderfallen mehrerer Linien verursachte Beobachtungstäuschung ausgeschlossen ist.

Was nun die Untersuchungen über die *Gesetzmäßigkeiten in der Struktur der Bandengruppe* betrifft, so ist es mir gelungen, aus dem Gewirr vier Serien regelmäßig gelagerter Linien herauszufinden, und zwar durch Benutzung der eingangs erwähnten Hilfsmittel, welche uns die Intensitätsdifferenzen in den verschiedenen Serien und die Stellen der Koinzidenz von Linien verschiedener Serien in die Hand geben. Allerdings war es nur bei der stärksten Serie möglich, sie bis zum Kopfe zu verfolgen; sie ist die letzte der vom ersten Kopf ausgehenden Serien. Die drei anderen Reihen konnte ich nur bis kurz vor ihre Köpfe mit Sicherheit bestimmen; doch läßt sich trotz dieses Mangels mit Bestimmtheit sagen, daß die zweitstärkste Serie zum zweiten Kopf, die drittstärkste zum dritten Kopf und die schwächste zum vierten Kopf läuft. An einigen Stellen glaube ich auch noch eine fünfte Serie gefunden zu haben; doch läßt sich diese Reihe wegen der sehr kleinen Abstände ihrer Linien und der dadurch hervorgerufenen häufigen Koinzidenzen mit stärkeren Linien anderer Serien nicht sicher festlegen. Derselbe Übelstand machte sich auch schon bei der vierten Serie störend bemerkbar, so daß ich auch diese Serie eine Strecke lang nicht verfolgen konnte.

Meine Versuche, welche mir Mittel zur Prüfung der Thieleschen Hypothese liefern sollten, gingen zunächst, einer Anregung von Prof. Kayser folgend, dahin, die stärkste Serie, von der man erwarten konnte, daß sie am längsten sichtbar bleiben würde, möglichst weit, vielleicht sogar bis zu einer der von King gefundenen umgekehrten Kanten zu verfolgen. Doch zeigte sich sehr bald, daß es nicht möglich sei, die Serie weiter als bis λ 3640, bis zu welcher Grenze auch schon Kayser und Runge gelangt waren, herauszusuchen, und zwar aus zwei Gründen. Während nämlich erstens in etwas näher zu den Kanten hin liegenden Teilen der Bande (z. B. bei λ 3708) die Unterschiede der Intensitäten in den verschiedenen Serien so ins Auge springend sind, daß man die Serien fast gegenständlich zu sehen glaubt — etwa wie immer weiter zurückliegende Bäume einer Allee —, hört in der Gegend von λ 3650 diese Unterscheidung gänzlich auf; die letzten Linien,

von denen man noch mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, daß sie zur Serie gehören, sind oft schon viel schwächer als andere, daneben liegende Linien. Und ferner beginnt, während kurz vorher kaum andere Linien als diejenigen der beiden stärksten Serien zu sehen sind (z. B. bei λ 3670), gerade hier wieder ein solches Gewirr von Linien — es liegen stellenweise 10 Linien auf einer A.-E. —, daß eine bestimmte Weiterführung der Serie unmöglich ist. Aus denselben Gründen waren ähnliche Versuche bei der zweiten Serie erfolglos, während die dritte und vierte Serie schon früher (etwa bei λ 3680) so schwach werden, daß man sie nicht mehr verfolgen kann.

Dieser nächstliegende Weg war also nicht gangbar; doch zeigte sich bald ein anderer, der in einer von der des ersten ganz verschiedenen Richtung lief, aber doch zu demselben Ziele führte. Um nämlich den Verlauf jeder einzelnen Serie besser übersehen, und ferner auch, um die Serien untereinander in ihrem Verlauf vergleichen zu können, machte ich von dem Hilfsmittel der graphischen Auftragung Gebrauch. Als Abszisse benutzte ich die Abstände der Linien vom Anfangspunkt der Bandengruppe und als Ordinate ein Vielfaches der Abstände der Linien einer Serie voneinander, beide Male in Wellenlängen. Um ein ganz genaues Bild des Serienverlaufes zu erhalten, trug ich den Abstand zweier Linien immer in der Mitte zwischen beiden auf; der Umstand, daß die Linien in einzelnen Teilen als Doppellinien gemessen wurden, komplizierte die Rechnung insofern, als in diesen Fällen zunächst zwischen den Wellenlängen der Doppellinien das Mittel genommen werden mußte. Die zur Aufzeichnung benutzten, durch Messung gefundenen Wellenlängen finden sich in den folgenden Tabellen (Seiten 98—103).

Mit Hilfe dieser Werte erhält man die ausgezogenen Stellen der auf Seite 104 gezeichneten Kurven; die punktierten Stellen sind hypothetisch.

Die vorderen Teile der Kurven zeigen uns nichts Neues; immerhin ist es interessant zu sehen, daß sie kurz hinter den Köpfen einen parallelen Verlauf in fast gleichen Abständen nehmen. Von ungleich größerem Interesse aber ist für uns, daß im weiteren Verlauf bei *allen* Serien, wie Kayser und Runge es schon bei der ersten Serie beobachtet zu haben glaubten, die Abstände der aufeinanderfolgenden Linien nur bis zu einer bestimmten Grenze wachsen, eine Zeitlang konstant bleiben und dann wieder abnehmen. Wir finden also hier eine *Bestätigung des einen Teiles der Thiele-*

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
3883,558			
—			
—			
—			
246			
136			
82,999			
850			
646			
444			
228			
011			
81,734			
456			
149			
80,809			
470			
106			
79,727			
330			
78,903			
455			
77,984			
502			
76,990			
459			
75,913			
—			
74,752			
137			
73,507			
72,871			
182			
71,526	**3871,526**		
70,801	—		
059	—		
69,313	—		
68,542	—		
67,745	—		
66,942	—		
118	—		
65,282	—		
64,428	—		
63,524	—		
62,624	—		
	—	**3861,846**	
61,691	—	—	
60,753	—	—	
59,797	—	—	
58,823		—	
	58,031	—	
57,812		—	
	57,280	—	
56,788		—	
	56,526	—	
55,756	55,756	—	
	54,978	—	

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
		—	**3854,849**
3854,691		—	—
	3854,184	—	—
53,623		—	—
	53,352	—	—
52,527	52,527	—	—
	51,655	—	—
51,421		—	—
	50,779	—	—
50,294			—
	49,880		—
49,144		—	—
	48,972		
	063	—	—
47,970			
	47,098	—	—
46,786			
	46,134	—	—
45,576			
	45 153	—	—
44,362			
	44,142	—	—
43,121	43,121		
	42,084	—	—
41,861			
	41,035	3841,035	—
40,586			
		40,235	—
	39,955		
39,299		39,299	--
	38,870		
		38,470	—
37,988			
	37,759		—
		37,549	
			37,015
36,645	36,645	36,645	
			36,249
		35,677	
	35,490		35,490
35,306			
		34,727	34,727
	34,336		
33,949			33,949
		33,744	
	33,170		
			018
		32,773	
32,571			
			32,189
	31,983		
		31,757	
			31,320
31,170			
	30,772	30,772	
			30,486
29,754		29,754	

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
	3829,553		3829,553
		3828,644	
			28,565
3828,320	28,320		
			27,773
			695
		27,502	
	27,086		
	014		
26,916			26,916
827			827
		26,439	
		325	
			25,909
	25,819		819
	736		
25,455			
350		25,350	
		261	
			24,938
			869
	24,533		
	456		
		24,226	
		148	
23,976			23,976
887			887
	23,240		
	169		
		23,086	
		011	23,011
			22,904
22,484			
390	Y[1]		
	21,980	21,980	21,980
	834	834	834
20,962	⅄		20,962
878			878
		20,782	
		704	
	20,549		
			19,928
			867
		19,607	
		527	
19,428			
349			
	19,199		
			18,894
			812
		18,411	
		332	
17,880	17,880		17,880

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
3817,803	3817,803		3817,803
		3817,201	
		115	
			16,768
			684
	16,429		
16,333	333		
228			
		15,984	
		895	
			15,674
			604
	15,049		
	14,960		
14,744		14,744	
656		656	
			14,573
			488
	13,634		
	563		
		13,476	13,476
		392	392
13,146			
058			
			12,340
	12,217	12,217	217
	121	121	
11,534			
446			
			11,208
			128
		10,941	
		855	
	10,763		
	681		
			10,064
			09,993
09,903			
824			
		09,644	
		555	
	09.310		
	229		
			08,895
			811
08,290		08,290	
	07,835		
	746		07,746
			642
		07,017	
		06,931	
06 599			06,599
514			514

1) Das Zeichen Y/⅄ bedeutet, daß dazwischen eine dichte Gruppe von Linien einen dunklen Grund bilden.

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
	3806,343		
	262		
		3805,678	
		592	
			3805,345
			273
3804,934			
842	04,842		
	753		
		04,323	
		242	
			04,140
			070
	03,330		
03,240	240		
148			
		02,959	02,959
		869	869
	Y 01,795		
	710		01,710
		01,626	626
01,531		531	
⅄ 441			—
	00,249		
	177	00,177	
		120	
3799,818			
724			
		3798,792	—
	3798,697	697	
	600		
98,083			
97,993			
		97,385	—
		300	
	97,114		
	030		
96,338			—
247			
		95,957	
		875	
	95,530		
	447		
94,569		94,569	—
484		484	
	93,939		
	850		
		93,080	
		92,996	
92,802			—
717			
	92,319		
	230		
		91,622	
		538	
91,007			
90,917			—

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
	3790,688		
	601		
		3790,145	—
		033	
3789,194			
116			
	89,037		
	88,952		
		88,675	
		588	—
87,379	87,379		
217	217		
		87,032	
		86,922	—
	85,715		
	624		
85,535		85,535	
454		454	
	84,046	84,046	—
	83,943	83,943	
83,683			
593			
		82,530	
		444	
	82,353		
	255		—
81,833			
729			
		80,992	
		889	
	80,654		—
	551		
79,956			
860			
		79,445	
		350	—
	78,948		
	854		
78,067			
77,973			—
		77,885	
		795	
	77,220		
		76,323	—
		234	
76,156			
069			
	75,426		
	332		—
		74,731	
		642	
74,253			
163			
	73,694		
	606		—
		73,148	
		059	

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
3772,325			
233			—
	3771,947		
	855		
		3771,556	
		457	
70,397			
292			
	70,171		—
	074		
		69,943	
		848	
68,463			
383	68,383		
	300	68,300	
		220	
			—
		66,698	
	66,602	602	
66,474	474		
369			
		65,068	
		64,980	
	64,798		—
	705		
64,507			
410			
		63.432	
		340	
	62,995		
	900		
62,522			—
431			
		61,787	
		680	
	61,170		
	080		
60,523			
435			
		Y 60,183	
		⅄ 037	—
	59,336		
	241		
Y 58,511		58,511	
⅄ 366		366	
	57,489		
	400		
		56,809	
		731	
56,492			—
402			
	55,634		
	546		
		—	
54,457			
369			—
	53,773		

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
	3753,684		—
		3753,343	
		253	
3752,412			
323			—
	51,902		
	810		
		51,679	
		593	—
50,357			
269			
	50,035	50,035	
	49,924	49,924	
			—
48,297		48,297	
206		206	
	48,129		
	049		—
		46,583	
		498	
46,229	46,229		
132	132		—
		44,875	
		787	
	Y 44,259		
44,128	128		
⅄ 048			
			3743,581
			494
		43,156	
		070	
	42,408		
	324		
42,043			42,043
41,954			41,954
		41,431	
		349	
			40,635
	40,500		500
	411		
39,939			
854			
		39,707	
		624	
			39,158
			074
	38,571		
	490		
		37,984	
		904	
37,822			
748			
			37,663
			567
	36,644		
	561		
		254	

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
		3736,171	3736,171
			092
3735,595			
	3734,711		34,711
	616		616
		34,440	
33.577			
489			
			33,206
			123
	32,785	32,785	
	690	690	
			31,722
			640
31,441			
355			
		31,082	
		010	
	30,821		
	737		
			30,244
			161
29,295		29,295	
211		211	
	28,870		
	783		28,783
			694
		27,539	
		451	
			27,304
			229
27,131			
053			
	26,901		
	826		
		25,793	25,793
		719	719
24,956	24,956		
867	867		
		24,057	—
		23,980	
	22,967		
	886		22,886
22,790			790
715			
		22,314	
		238	
			21,443
			370
	20,996		
	919		
20,614		20,614	
533		533	
			20,016
			19,943
	19,041		

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
		3718,838	
		764	
			3718,602
			522
3718,433			
349			
			17,195
		17,110	110
	3717,024	024	
	16,944		
16,243			
168			
			15,804
			734
		15,372	
		297	
	15,049		
	14,974		
			14,419
			348
14,040			
13,964			
		13,640	
		568	
	13,067		13,067
	12,987		12,987
		11,921	
11,836		836	
764			
			11,710
			661
	11,077		
	005		
			10,420
09,628			
558		—	
	09,096		
	016		09,016
			08,922
		08,451	
		377	
			07,690
			622
07,413			
334			
	07,098		
	028		
		06,740	
		672	
			06,398
			343
▼ 05,193			
117	05,117		05,117
	037	05,037	037
		▲ 04,965	
			03,887
			825

Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
		3703,336	
		03,270	
	3703,123		
	049		
3702,959			
895			
			3702,619
		01,636	
		574	
			01,425
	01,123		
	063		
00,738			—
662			
		3699,958	
		894	
	3699,138		—
	080		
3698,500			
435			
		98,284	—
		220	
	97,130		
	064		—
		96,605	
		557	
96,256			—
197			
	95,149		
	090		—
		94,956	
94,022			
93,958			
		93,264	—
	93,172		
	113		
91,776			
716			—
		91,653	
	91,189		
	132		—
		90,034	
89,532			
471			—
	89,209		
	160		
		88,435	—
87,254	87,254		
		86,849	
			—
		85,310	
	85,252		
85,015			
		83,717	—
	83,290		
82,761		—	
	81,333		—

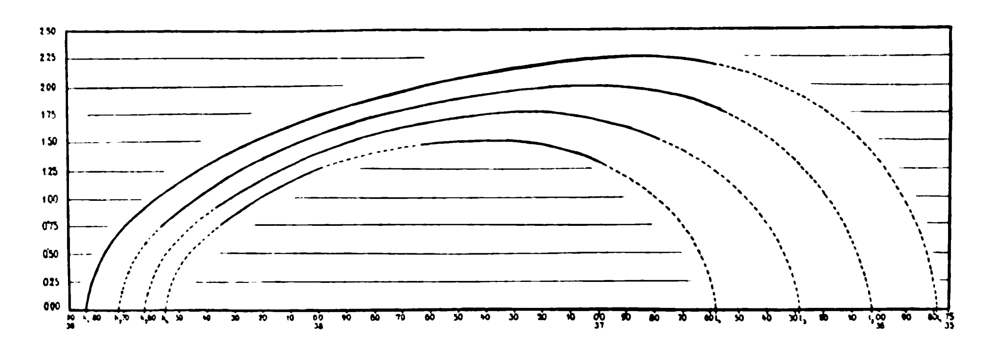
Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV
3680,506			
	3679,365	—	
78,252			—
	77,428		
75,997		—	—
	75,490		
73,741		—	—
	73,563		
		—	—
	71,639		
71,492		—	—
	69,746		
69,241			—
	67,840	—	
66,997			—
	65,954	—	
64,768			—
	64,090		
62,522		—	—
	62,220		—
		—	—
	60,394		—
60,288		—	—
	58,563		—
		—	**3658,275**
58,054			
	56,749	—	
55,832			
	54,976		
53,617		—	
	53,234		
		—	
	51,522		
51,417		—	
	49,877		
49,210		—	
	48,276		
47,031		—	
	46,757		
		—	
	45,281	—	
44,828		—	
	—	—	
42,644		—	
	—	—	
40,449		—	
—	—	—	
	—	—	
—	—	—	
	—	—	
—	—	—	
—	—	**3628,984**	
—	—		
—	—		
—	**3603,12** [1]		
—			
3579,—			

1) Wert nach King.

schen Hypothese. Hierbei möchte ich auf eine seltsame Gesetzmäßigkeit aufmerksam machen: es zeigt sich, daß *die Maximalabstände in den einzelnen Serien eine arithmetische Reihe* bilden. Die Annäherungswerte dieser Abstände sind nämlich:

Serie	Maximal-abstand	Differenz
I	2,25	
		0,25
II	2,00	
		0,25
III	1,75	
		0,25
IV	1,50	

Über etwas wesentlich Neues endlich belehren uns die Kurven, indem sie uns zeigen, daß die *stärkste*, vom *ersten* Kopf ausgehende Serie den *größten* Maximalabstand erlangt und erst am *spätesten* anfängt wieder abnehmende Differenzen zu zeigen, wohingegen die



vom *vierten* Kopf auslaufende *schwächste* Serie die *am wenigsten großen* Abstände erreicht und *früher* als alle anderen Serien abnehmende Abstände aufweist. Diese Tatsache führt uns mit ziemlicher Sicherheit zu dem Schluß, daß von allen Serien die erste, stärkste am weitesten läuft und die letzte, schwächste am wenigsten weit, mit anderen Worten, daß, wenn die Serien überhaupt zu Schwänzen gehen, jedenfalls der Schwanz der von der ersten Kante ausgehenden Serie am weitesten entfernt, dagegen der Schwanz der vom vierten Kopf auslaufenden Serie den Kanten am nächsten liegen muß. Es würde wenigstens allen unseren Kenntnissen von verwandten physikalischen Erscheinungen widersprechen, wenn die Verhältnisse andere wären, um so mehr, als sowohl die Unterschiede in den Intensitäten als auch die ungleich großen Abstände der

Linien der verschiedenen Serien uns ein Bild der in jeder Serie enthaltenen Energie geben.

Eine ergänzende Bestätigung findet dieser Schluß in einer weiteren, bisher noch nicht beobachteten Erscheinung. Wenn man nämlich bei den umgekehrten Kanten — von denen, genau wie bei den Köpfen, immer mehrere in einer Gruppe zusammen liegen — die Intensitäten der zu einer solchen Gruppe zusammengehörigen betrachtet, so zeigt sich, daß die am weitesten zum violetten Ende hin liegende Kante die hellste ist, während die Helligkeit der anderen in der Reihenfolge nach Rot hin regelmäßig abnimmt, umgekehrt wie bei den Köpfen. (Diese Erscheinung ist z. B. an den drei Schwänzen bei $\lambda\lambda$ 3658, 3629 und 3603 auf der Tafel ganz deutlich zu erkennen.) Wir dürfen es also als erwiesen betrachten, daß, wenn eine Kantengruppe mit einer Gruppe von Schwänzen zusammengehört, immer *der erste Kopf und der letzte Schwanz, der zweite Kopf und der vorletzte Schwanz u. s. f. von einer Serie gebildet* werden.

Diese Erkenntnis rückt nun die von King gefundenen Resultate in ein ganz neues Licht. King[1]) dividiert nämlich jedesmal den *ersten* Kopf einer Bandengruppe durch den *ersten* Schwanz einer Gruppe von umgekehrten Kanten, den *zweiten* Kopf durch den *zweiten* Schwanz und findet dann zwischen diesen Quotienten in den verschiedenen Bandengruppen einfache numerische Relationen. Da nun diese Zusammenfassung, wie eben gezeigt, mit der eigentlichen Struktur einer Bandengruppe nichts zu tun hat, so beweisen die Relationen um so mehr, daß die verschiedenen Kopfgruppen und Gruppen von umgekehrten Kanten als ein Ganzes zusammengehören. Wir hätten also hiermit eine neue *Bestätigung der Kingschen Annahme und damit des anderen Teiles der Thieleschen Hypothese* gefunden.

Es entsteht jetzt die Frage: „Zu welcher Gruppe von Schwänzen laufen die Serien der dritten Cyanbandengruppe?" Wir können zunächst zweifelhaft sein, ob sie zu der Schwanzgruppe, die bei λ 3658 beginnt, oder zu der Gruppe, die bei λ 3466 ihren ersten Schwanz hat, gehen. King neigt zu der letzteren Annahme, doch scheint mir diese nicht richtig zu sein. Wir können allerdings für die stärkste Serie, wenn wir bei ihr einen symmetrischen Verlauf vor-

1) A. S. King, Some new peculiarities in the structure of cyanogen bands. Astrophysical Journal. **14.** 1901. p. 326 u. 327; in der Übersetzung in den Annalen der Physik. 4. Folge. Bd. 7. p. 795 u. 796.

aussetzen, d. h. wenn wir voraussetzen, daß die gezeichnete Kurve gerade so schnell abfällt, wie sie aufsteigt, den ersten Schwanz bei λ 3466 annehmen; [1]) dann fehlen uns aber, nachdem wir jetzt wissen, daß für die drei anderen Serien die Schwänze schon vorher liegen müssen, für diese die Schwänze. Richtiger scheint mir die Annahme, daß die Serien zu der Schwanzgruppe $\lambda\lambda$ 3658, 3629, 3603 laufen. Dann müßte man allerdings voraussetzen, daß die Abnahme in den Abständen der Linien wesentlich schneller erfolge, als die Zunahme. Es sieht so aus, als ob dies tatsächlich der Fall sei; doch läßt sich, da man alle Serien nur bis auf wenige Linien hinter der Gegend der Maximalabstände verfolgen kann, darüber nichts Bestimmtes sagen.

Nehmen wir einmal die Zusammengehörigkeit der Köpfe mit diesen Schwänzen als richtig an, so bleibt noch als letzte Frage: „In welcher Weise sind diese Köpfe und Schwänze einander zugeordnet?“ Es wäre das Nächstliegende anzunehmen, daß die erste Serie nach dem Schwanz bei λ 3603, die zweite nach λ 3629 und die dritte nach λ 3658 liefe; dann müßte man allerdings die weitere Annahme machen, daß der Schwanz der vierten Serie schon zu schwach sei, um noch gesehen zu werden. Ich möchte aber die Aufmerksamkeit auf eine andere Zusammenfassung lenken, welche zu ganz seltsamen Relationen führt.

Da die Intensität der Schwänze einer Gruppe nach dem violetten Ende hin zunimmt, liegt es nahe, zu untersuchen, ob nicht hinter dem Schwanz bei λ 3603 noch ein weiterer, hellerer folgt. Wenn dieser gesuchte Schwanz sich in die Gruppe regelmäßig einfügen soll, müßte er ungefähr bei λ 3579 liegen; ob an dieser Stelle, die kurz hinter dem hellen Anfang der vierten Cyanbandengruppe bei λ 3590 liegt, tatsächlich ein Schwanz vorhanden ist, läßt sich natürlich sehr schwer entscheiden. Man ist aber sehr versucht, diese Annahme zu machen, um so eher, als sie uns gleichzeitig ein Mittel in die Hand gibt, das bisher unerklärte Intensitätsminimum hinter dieser Stelle mitzubegründen. Dann müßten wir also annehmen, daß die Hauptserie der Bandengruppe bei λ 3884 zu diesem Schwanz läuft, während die zweite Serie nach λ 3603, die dritte nach λ 3629 und die vierte nach λ 3658 geht; und da möchte ich auf einige einfache Verhältnisse aufmerksam machen, welche zwischen den so zugeordneten Köpfen und Schwänzen bestehen. Subtrahieren

1) Vergl. H. Kayser, Handbuch d. Sp. Bd. II. p. 486.

wir zunächst jedesmal den Schwanz von seinem zugehörigen Kopf, so erhalten wir:[1])

Serie	Länge der Serien	Differenz
I	3884—3579 = 305	
II	3872—3603 = 269	36
III	3862—3629 = 233	36
IV	3855—3658 = 197	36

Es zeigt sich also, daß *die Längen der Serie eine arithmetische Reihe* bilden. Dividieren wir ferner jedesmal den Kopf durch den zugehörigen Schwanz, so bekommen wir:

Serie	Quotienten	Differenz
I	$\frac{3884}{3579} = 1{,}0852$	
		0,0105
II	$\frac{3872}{3603} = 1{,}0747$	
		0,0105
III	$\frac{3862}{3629} = 1{,}0642$	
		0,0103
IV	$\frac{3855}{3658} = 1{,}0539$	

Wir sehen also, daß auch *diese Quotienten* annähernd *eine arithmetische Reihe* bilden. Ob nun in dieser Zusammenfassung die Struktur der Bandengruppe endgültig gefunden ist, bleibt natürlich immer noch zweifelhaft; jedenfalls beweisen diese Relationen aufs neue die *Richtigkeit der Kingschen Annahme.* Es würde eine lohnende Aufgabe sein, mit Hilfe der in den Tabellen gegebenen Zahlen und der von Thiele aufgestellten Formel nachzuprüfen, welche Zusammenfassung von Köpfen und Schwänzen die richtige ist.

Vergegenwärtigen wir uns zum Schlusse noch einmal zusammenstellend die wesentlichen *Resultate* der vorliegenden Arbeit, so können wir sie in folgende Sätze zusammenfassen:

1. *Die dritte Cyanbandengruppe besteht aus Doppellinien,* die aber stellenweise sehr nahe zusammen und auch aufeinander liegen.

1) Es sind in dieser und der folgenden Tabelle die Annäherungswerte benutzt, weil für die Schwänze λ 3579 und λ 3603 die Wellenlängen nicht genau bestimmt werden konnten.

2. *Die Maximalabstände in den vier stärksten Serien dieser Bandengruppe bilden eine arithmetische Reihe.*
3. *Die Annahme von King,* die von ihm gefundenen umgekehrten Kanten seien den bisher bekannten Köpfen als Schwänze zuzuordnen, *erhält einen großen Grad von Wahrscheinlichkeit.*
4. Die Zusammengehörigkeit von Kopfgruppen und Gruppen von Schwänzen findet in der Weise statt, daß *der erste Kopf und der letzte Schwanz, der zweite Kopf und der vorletzte Schwanz u. s. f. von einer Serie gebildet* werden.
5. *Die Thielesche Hypothese,* wonach die Abstände der aufeinanderfolgenden Linien einer Serie nur bis zu einer bestimmten Grenze wachsen, dann wieder abnehmen und zu umgekehrten Kanten, den Schwänzen, laufen, *scheint richtig zu sein.*

Die den vorhergehenden Ausführungen zugrunde liegenden Versuche und Messungen sind im physikalischen Institut der Universität Bonn angestellt worden. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Herrn Lehrer Prof. H. Kayser, der mir, wie schon eingangs erwähnt, die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihr Fortschreiten stets mit lebhaftem Interesse verfolgte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch möchte ich nicht verfehlen, den Herren Privatdozenten Dr. Konen und Dr. Hagenbach für die Ratschläge, mit denen sie mich im praktischen Teil meiner Arbeit unterstützten, herzlichst zu danken.

(Eingegangen am 12. März 1904.)

(Aus der Universitätsaugenklinik zu Breslau.)

Über die richtige Plastik in Stereophotogrammen.

Von Heine.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Schluß von S. 65 des II. Bandes dieser Zeitschrift.)

Das Entsprechende auf mikroskopischem Gebiete macht die Verhältnisse vielleicht noch klarer: die Embryologen rekonstruieren durch die Plattenmodellmethode minimale körperliche Gegenstände,

welche in Serien von bekannter Schnittdicke zerlegt sind. Jeder einzelne Schnitt wird aus einer Wachsplatte ausgeschnitten, indem die Dicke der Platten entsprechend der Vergrößerung gewählt wird. Soll eine 100fache Vergrößerung erreicht werden und betrug die Schnittdicke 10 μ, so muß jede Platte 1 mm stark sein. Werden alle Platten aufeinandergelegt, so erhalten wir ein körperliches, 100mal vergrößertes Modell. Wollten wir dieses durch Photographie im Bilde erreichen, so müßten wir selbstverständlich die P.-d. auf ein Minimum reduzieren. Kothe sagt: „Will man die Objektivachsen konvergent machen, so kann das nur in der Weise geschehen, daß man zwei Kameras benutzt, deren Objektive konstant in einer Entfernung von 6,5 cm stehen, während die Längsachsen nach hinten divergieren, und zwar um so mehr, je näher das Objekt heranrückt." Dieser Weg dürfte weitab vom Ziel führen. Auf dem von mir vorgeschlagenen der Drehung der optischen Bank um 11° erreichen wir es sehr einfach, wenigstens für gewisse Vergrößerungen. Für stärkere Vergrößerungen, die dann nur noch im durchfallenden Lichte möglich sind, oder doch nur mit einer ganz anderen, erst noch auszubildenden Technik, kommen dann die anderen Methoden zu ihrem Recht: Drehung des Objektes, was ja schließlich auf dasselbe hinauskommt, wie Drehung der optischen Bank, seitliche Verschiebung des Abbéschen Kondensors usw.

Ob die Kameraachsen konvergieren oder parallel stehen, ist vielleicht gleichgültig, es ist dies jedenfalls keine Bedingung, ohne welche der seitliche Objektivabstand, wie er einem Konvergenzwinkel von 11° entspricht, nicht innegehalten werden könnte. Es kommt nicht darauf an in erster Linie, daß die Objektivachsen wirklich auf das Objekt konvergieren, sondern daß der seitliche Abstand der Objektive dem Winkel von 11° entspricht, d. h. die Objektive sollen neben einander auf den Schenkeln des genannten Winkels stehen. Daß man sie dementsprechend konvergieren läßt, scheint mir das Natürliche.

Überlegen wir, inwieweit den hier angestellten Betrachtungen bei der Konstruktion unserer optischen Instrumente Rechnung getragen ist.

Durch ein Opernglas (Kombination einer Konvexlinse mit einer Konkavlinse) erhalten wir ein binokulares, aufrechtes, vergrößertes Bild. Die Plastik wird nicht dementsprechend vergrößert. Daher erscheinen uns körperliche Gegenstände in ihren Tiefenverhältnissen reduziert: Wir sehen ein Basrelief. Das Umgekehrte haben wir,

wenn wir durch eine Prismenkombination die Distanz unserer Augen vergrößern, ohne Verwendung von Linsen, welche die Größe der Netzhautbilder beeinflussen. Mit vergrößerter P.d. sehen wir alle Tiefenwerte übertrieben. Wollen wir ein Instrument konstruieren, in dem die Plastik die natürliche ist im obigen Sinne, so müßten die Pupillen, wenn das Instrument auf 1,5 m Entfernung eingestellt ist, 28 cm voneinander stehen. Ist es auf 80 cm eingestellt, 14 cm. Ein solches Instrument würde uns einen richtigen plastischen Eindruck vermitteln, wenn wir — und das ist wichtig — das Sammelbild in 35 cm vorlegen. Da nun letztere Forderung, d. h. die Wiedervereinigung in 35 cm nur eine begrenzte Berechtigung hat, so ist die Variierbarkeit der P.d. innerhalb weiter Grenzen zu entbehren. Eine Landschaft nehmen wir nicht in Gedanken in die Hand. Es ist deshalb ein völlig richtiges Verfahren, wie es bei der Konstruktion der Zeissschen Telestereoskope angewendet ist, daß die P.d. der Vergrößerung entsprechend vervielfacht ist.

Das Teleskop 8fach hat $8 \times 6{,}3 = 51$ P.d.,
14 „ „ $14 \times 6{,}3 = 87$ „
23 „ „ $23 \times 6{,}3 = 144$ „

Durch solche Instrumente sehen wir die Welt, als hätten wir einen 8, 14 oder 23fach vergrößerten Kopf mit entsprechenden Augen. Die Sammelbilder verlegen wir in diesen Fällen aber auch nicht in 35 cm, sondern in $^1/_8$, $^1/_{14}$ oder $^1/_{23}$ ihrer wirklichen Entfernung.

Übrigens hat schon v. Helmholtz für sein Teleskop eine 16fache Vergrößerung durch die Fernrohre und eine 16fache Pupillardistanz gewählt.

Beim Czapskischen Binokularmikroskop ist eine Konvergenz der optischen Achsen von etwa 17° in Anwendung gebracht. Das Bild haben wir uns demnach etwa in 20 cm zu denken. Die Pupillendistanz beträgt hier ca. 2 cm.

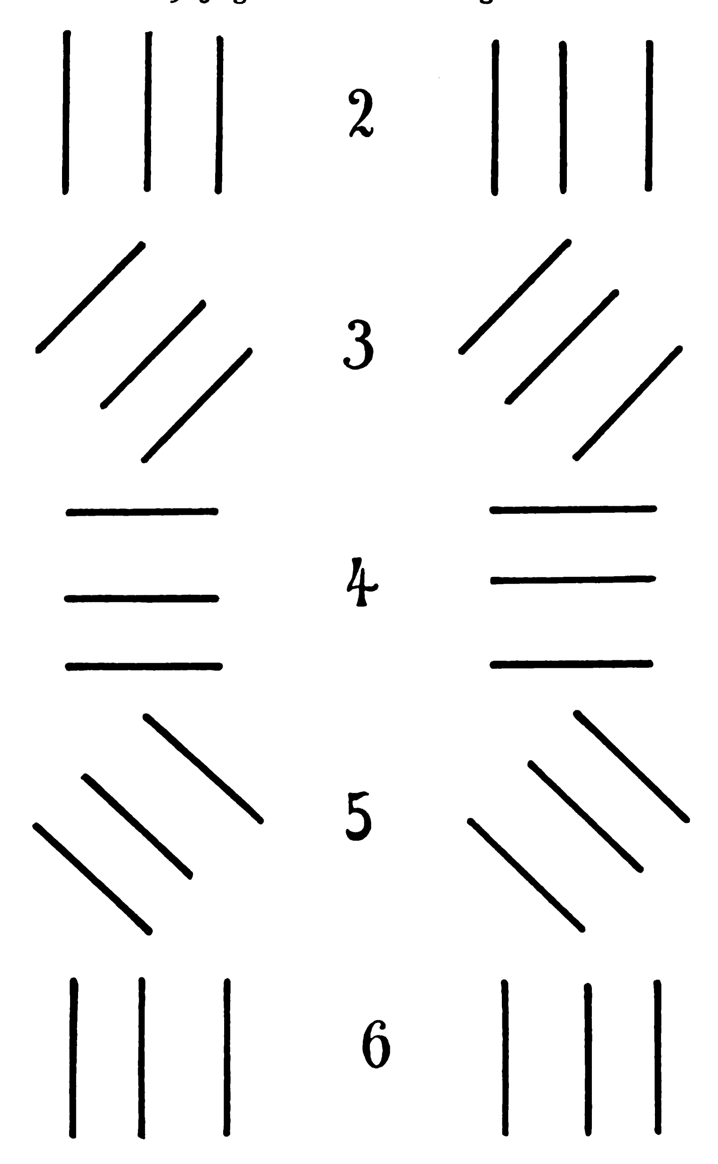
Kehren wir zurück zur Stereophotographie, so ist noch ein Wort zu sagen über die Wiedervereinigung der stereoskopischen Halbbilder. Das Stereophotogramm einer Landschaft werden wir am besten möglichst akkommodations- und konvergenzlos betrachten und möglichst in die natürliche Entfernung projizieren. Es empfiehlt sich also, die Wiedervereinigung zweier Diapositive, auf welche man das Auge durch + 5,0 D. einstellt, wenn sie sich 20 cm vom normalen Auge befinden, entsprechend der Balglänge, mit der die Aufnahme gemacht wurde. So werden für diese Fälle die Prismen

vermieden, welche stets eine gewisse Verzerrung der Bilder bedingen. Vereinigen wir zwei Stereoskopbilder, welche unter 11° Konvergenz aufgenommen wurden, so empfiehlt sich am meisten die Betrachtung im Spiegelstereoskop mit einer Konvergenz von 11° und der dazu gehörigen Akkommodationsleistung von 3 D. Befinden sich die Bilder 35 cm vom Auge entfernt, so betrachtet man sie ohne Glas unter den angegebenen Bedingungen. Sehr zu wünschen wäre eine technische Verbesserung der Rot-Gründrucke nach Art der sog. Stereo- oder Plastographen. Bei diesen Bildern ist außer der Rot-Grünbrille keinerlei Apparat nötig, und die Garantie, daß die Betrachtung in der geforderten Entfernung mit der nötigen Konvergenz und Akkommodation stattfindet, die beste. Befinden sich die Bilder der verwendeten Balglänge entsprechend dem Auge näher, z. B. 20 cm, so müßten wir sie durch + 2,0 D. unter 11° Konvergenz betrachten, um die Möglichkeit einer Akkommodation von 3 D. zu lassen.

Die *Möglichkeit*, die Plastik jetzt richtig zu sehen, ist somit gegeben, keineswegs aber die *Notwendigkeit*, denn ob der Beschauer unter diesen Bedingungen sich das körperliche Bild auch wirklich in der Entfernung von 35 cm vorstellt, entzieht sich der Beurteilung, wenn es auch als das Wahrscheinlichste erscheint. Sicher sind wir dessen aber nicht. Stellt er es sich zu fern oder zu nahe vor, so wird auch sein Urteil über die Plastik nicht das richtige sein. Außerdem ist die Beurteilung der Plastik eines Gegenstandes garnicht so leicht, wie es vielleicht dem erscheint, der sich nicht sehr eingehend damit beschäftigt hat. Am schwersten abzugeben ist ein Urteil über die absolute Plastik, wenn ich kurz so sagen darf, d. h. über die Dicke oder Tiefe bei bekannter Höhe und Breite. Weit leichter schon ist es zu sagen, ob der eine Gegenstand tiefer (dicker) oder flacher (dünner) ist als ein anderer, bei gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Vergleichung. Am leichtesten noch ist es zu erkennen, wenn ein körperlicher Gegenstand oder ein körperliches Bild unter unseren Augen seine Plastik ändert. Einen Versuch, der dies überzeugend illustriert, habe ich beschrieben:

Betrachten wir in einem geeigneten, am besten vertikal stehenden Stereoskop zwei Halbbilder, wie sie Fig. 2 zeigt, so steht die mittlere Linie vor der Ebene der beiden anderen. Drehen wir jetzt jede Figur für sich, in Uhrzeigerrichtung, so daß aber die Linien der rechten und linken Figur parallel bleiben (s. Fig. 3—6), so entfernt sich — sagittal gemessen — die mittlere Linie von den zwei

anderen. Wie dies zu erklären ist und wie es uns auf die alleinige Bedeutung der Q.d. für die T.W. hinführt, habe ich a. a. O. (Heidelberger Berichte. 1903) genauer auseinandergesetzt. Diesen Versuch



führe ich hier nur deshalb an, weil er anscheinend der einfachste Fundamentalversuch ist, den man über plastisches Sehen anstellen kann, und doch sind auch gute Beobachter nicht imstande, diese

Veränderung der Plastik bei Drehung der Figur zu sehen, wenn sie nicht darauf aufmerksam gemacht werden, obwohl die Plastik bei 60° Drehung schon die doppelte, bei 70° die dreifache ist. Bei 90° ist sie unendlich groß, d. h. reine Längs-D. hat den Tiefenwert Null. Drehen wir die Figuren noch weiter, so erhalten wir die Inversion des Reliefs oder die Pseudoskopie.

Solche Erfahrungen, daß auch geübte Beobachter in Sachen des plastischen Sehens im engeren Sinne versagen, ließ mir den praktischen Nutzen der eingehenden Diskussion vorliegender Frage im Sinne Elschnigs sehr problematisch erscheinen. Das theoretische Interesse braucht deshalb ja nicht geringer zu sein. Wo es sich um die Beurteilung der Plastik einer Figur handelt, da glaube ich, müssen wir andere Wege beschreiten, in der Richtung, wie ich sie in meiner Mitteilung „Über stereoskopische Messung" (Arch. f. Ophth. Bd. 55. Heft 2) angedeutet habe.

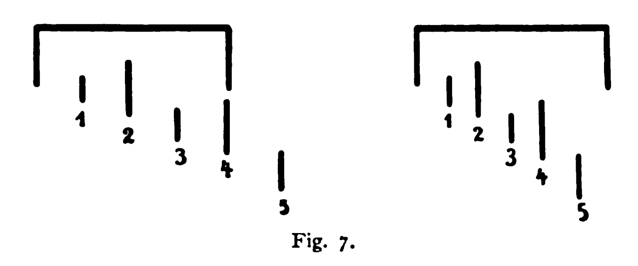


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt das Stereophotogramm einer Markenreihe, welche in einer Entfernung von 35 cm aufgestellt war und in natürlicher Größe aufgenommen wurde. Die Marken sind 1, 2, 3, 4 und 5 cm von den zwei durch den Querstrich verbundenen Marken entfernt. Wir erhalten zwei stereoskopische Halbskalen, die uns, binokular vereinigt, die Vorstellung einer in 35 cm Entfernung zu verlegenden Markenreihe vermitteln. Legen wir auf ein Stereoskopbild, welches aus derselben Entfernung mit denselben Objektiven und derselben P.d. aufgenommen wird, diesen Maßstab als Diapositiv auf, so haben wir die Möglichkeit, die Tiefe der Figur zu messen. Der Abstand der Halbskalen ist an einer Schraubenspindel seitlich zu regulieren. Wir stellen ihn so ein, daß die zwei durch den Querstrich verbundenen, 2,5 cm voneinander entfernten Marken mit den zwei äußeren Linien der Fig. 2 in einer Front zu stehen kommen. Die mittlere (vorstehende) Linie steht dann in einer Front mit einer der nach vorn laufenden Marken oder zwischen

zweien. Stehen die beiden zurückstehenden Linien 2,5 cm seitlich voneinander und steht die mittlere 2,25 cm vor der Ebene der beiden anderen, so haben wir ein gleichseitiges Prisma vor uns.

War der zu beurteilende Gegenstand 60, 70 oder 100 cm von den Aufnahmeobjektiven bei einer Pupillendistanz von 65 mm entfernt, so müssen wir auch die Markenreihe aus derselben Entfernung mit derselben P.d. aufnehmen, um sie auf das zu messende Stereogramm anwenden zu können. Mehrere solcher Skalen finden sich in meiner oben zitierten Mitteilung abgebildet. Auch diejenigen, welche die Zunahme der Plastik bei Drehung der Figur im obigen Sinne nicht sahen, erkannten die Verhältnisse unter Zuhilfenahme der Meßskala sofort. Die aus 35 cm Entfernung mit einer P.d. von 6,5 cm aufgenommene Markenreihe, wie sie in Fig. 7 abgebildet ist, läßt sich nun auf alle Bilder anwenden, welche unter demselben Konvergenzwinkel, nämlich einem solchen von 11°, und derselben Balglänge (35 cm) aufgenommen sind. Haben wir einen Berg aus 3,5 km Entfernung mit einem Lateralabstand der Objektive von 650 m aufgenommen, also unter einer Konvergenz der Objektivachsen von 11°, so entspricht dann ein Teilstrich der Meßskala einer Entfernungsdifferenz von 100 m.

Auch auf Mikrostereogramme ist diese Skala anwendbar. Haben wir unter 11° Konvergenz mit 35 cm Balglänge eine zehnfach vergrößernde Aufnahme gemacht, so entspricht 1 cm der Skala 1 mm Objektgröße.

Ist die Balglänge bei der verkleinernden Aufnahme nicht die gleiche wie die, mit der die Skala aufgenommen wurde, sondern beispielsweise nur halb so groß (also 17,5 cm), so ist die Verkleinerung die doppelte, also wenn sie oben eine zehnfache war, jetzt eine zwanzigfache. Ein Teilstrich der Skala entspricht dann 20 cm des Objekts.

Ist andererseits bei vergrößernden Aufnahmen die Balglänge nicht die gleiche wie die, mit der die Skala aufgenommen wurde (35 cm), sondern beispielsweise die doppelte, so ist auch die Vergrößerung die doppelte, also wenn sie bei 35 cm Balglänge eine zehnfache war, nunmehr bei 70 cm Balglänge eine zwanzigfache. Ein Teilstrich der Skala entspricht nun 0,5 mm des Objekts.

Demnach entspricht also in der aus 35 cm Entfernung mit normaler Pupillendistanz und 35 cm langem Balg — also in natürlicher Größe — aufgenommenen Zentimeterskala:

ein Teilstrich 10 cm, wenn aus 350 cm Entfernung mit derselben Balglänge (35 cm),
ein Teilstrich 20 cm, wenn aus 350 cm Entfernung mit der halben Balglänge (17,5 cm)
unter demselben Konvergenzwinkel photographiert wurde.

Den Grad der Vergrößerung, resp. Verkleinerung eines Bildes erhalten wir, wenn wir die Entfernung, aus der photographiert wurde, durch die benutzte Balglänge, oder, war die Entfernung groß genug, durch die Brennweite dividieren: bei x facher Verkleinerung entspricht ein Teilstrich der Skala x cm Objektgröße, resp. -tiefe, bei x facher Vergrößerung $1/x$ cm.

M. a. W.: *Die allgemeine Anwendbarkeit dieser einen einwandsfreien Skala auf sämtliche unter 11° Konvergenz aufgenommenen Stereogramme beweist, daß in allen diesen Fällen die körperliche Tiefe genau entsprechend der sonstigen Vergrößerung resp. Verkleinerung vergrößert, resp. verkleinert, die Plastik also nur so die richtige ist.*

Diese Methode der stereoskopischen Messung mittels einer Skala möchte ich vorläufig für die einfachste und zuverlässigste halten, wie wir uns aus Stereoskopbildern eine Kenntnis der plastischen Verhältnisse bilden können.

Mein Chef, Herr Geheimrat Uhthoff, hat mir für die nötigen Versuche die Hilfsmittel der Klinik zur Verfügung gestellt. Dafür sowie für sein freundliches Interesse an den Untersuchungen sage ich ihm meinen verbindlichsten Dank.

(Eingegangen am 24. Januar 1904.)

Über die Veränderung des wasserfreien Natriumsulfits an der Luft.

Von A. und L. Lumière und Seyewetz.

Das Natriumsulfit wird bekanntlich gewöhnlich angewendet, um, infolge seiner Eigenschaft, sich leicht in Sulfat zu verwandeln, die Oxydation der Entwicklerlösungen an der Luft zu verhindern. Es absorbiert in der Tat rasch den Sauerstoff der Luft, der auf den Entwickler einwirken könnte. Man weiß, daß diese Oxydation freiwillig erfolgen kann, bevor das Sulfit bei der Herstellung der Ent-



wickler angewendet wurde, sei es während ihrer Fabrikation, sei es in den Gefäßen, in denen sie transportiert werden, sei es in Lösungen, wenn man diese im voraus herstellt. Infolge seiner Oxydierbarkeit ist das Sulfit indessen der Veränderung zugänglich, was seine Wirkung unsicher macht und es verhindert, daß man in der Herstellung der Entwickler gleichmäßige Resultate erhält.

Vor ganz kurzer Zeit hat Namias[1]) durch die Analyse verschiedener Proben von wasserfreiem und kristallisiertem Sulfit des Handels gezeigt, daß diese Produkte einen schwankenden Gehalt an reinem Sulfit enthalten, der in gewissen Fällen bis 44,2 % sinken, aber sich nicht bis über 90 % erheben kann. Er hat ferner gefunden, daß die Veränderung an der Luft rascher bei dem wasserfreien Sulfit verläuft, als bei dem kristallisierter Produkt. Er hat endlich die Untersuchungen von Ellis und anderen Autoren[2]) über die rasche Oxydation der Lösungen von Natriumsulfit des Handels in halbgefüllten Flaschen bestätigt. Diese Umwandlung fand selbst statt, wenn bei Abschluß der Luft gearbeitet wurde. Wegen der Veränderlichkeit des Natriumsulfits rät Namias, auf die Verwendung dieses Körpers zu verzichten und ihn durch das Kaliummetabisulfit ($K_2S_2O_5$), einen sehr wenig veränderlichen Körper, zu ersetzen. Unglücklicherweise hat dieser Stoff eine saure Reaktion und verlangsamt die Entwicklung bedeutend. Um ihn unter denselben Bedingungen anzuwenden wie das Natriumsulfit, ist es daher notwendig, seinen Lösungen eine ausreichende Menge Ätzkali oder Ätznatron zuzusetzen (3,5 g Natron oder 5 g Kali auf 10 g Metabisulfit, nach Namias). Wir glaubten, daß, bevor man die in der Photographie so praktische Anwendung des Natriumsulfits verdammt und es durch einen sauren Körper ersetzt, der im Augenblick der Verwendung neutralisiert werden muß, es vorzuziehen sei, zu studieren, welches die Bedingungen der Veränderung des Sulfits seien, die Mittel zu finden, die anzuwenden wären, um diese Veränderung zu verhindern oder auf ein Minimum zu reduzieren. Wir hatten uns vorgenommen, die Ursachen zu bestimmen, die die Oxydation an der Luft begünstigen, nicht allein des wasserfreien und kristallisierteu Natriumsulfits, sondern auch des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits, d. h. aller Verbindungen der schwefligen Säure, die am meisten in der Photographie verwendet werden.

---

1) Bull. de la Société suisse de photogr. p. 513. 1903.

2) Hauberrisser, Das Atelier der Photographen. p. 129. 1903.

In der nachfolgenden Studie werden wir uns darauf beschränken, die ersten Resultate unserer Arbeiten zu veröffentlichen; sie betreffen lediglich die Veränderungen des wasserfreien Natriumsulfits an der Luft.

1. Veränderung der wasserfreien Natriumsulfits im festen Zustande.

Wir haben zunächst untersucht, ob sich das wasserfreie Natriumsulfit an der Luft oxydiert, wenn man es in dünner Lage bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aussetzt, wenn diese verhältnismäßig trocken oder sehr feucht ist; ebenso bei 50 und 100°. Um der Veränderung des Sulfits zu folgen, haben wir darin die Menge der schwefligen Säure bestimmt durch Titrieren mit $^1/_2$10norm. Jodlösung, die zugesetzt wurde zu 10 ccm Sulfitlösung, die durch Verdünnung in jedem Falle auf 1 % Gehalt gebracht war. Diese 10 ccm Lösung wurde in ein Becherglas gebracht, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Stärkeabkochung versetzt. Man fügte dann dieser Mischung nach und nach die titrierte Jodlösung hinzu, bis eine bleibende Blaufärbung erfolgte.

Nachstehend die Resultate der Titrierungen eines wasserfreien Natriumsulfits:

Datum der Titrierung	Verhältnismäßig trockene Luft Temp. 15°	Sehr feuchte Luft Temp. 15°	Sulfit aufbewahrt bei 50°	Sulfit aufbewahrt bei 100°
5. Dezember	29 ccm Jodlös.	29 ccm Jodlös.	29 ccm Jodlös.	29 ccm Jodlös.
8. „	29,1 „ „	28,7 „ „	29 „ „	29 „ „
12. „	29 „ „	26 „ „	29 „ „	29,1 „ „
16. „	28,8 „ „	25,5 „ „	28,9 „ „	29,2 „ „
21. „	29 „ „	24,1 „ „	28,7 „ „	29,1 „ „
30. „	28,5 „ „	24 „ „	28,5 „ „	29 „ „
5. Januar	28,5 „ „	21 „ „	28,7 „ „	29 „ „

Die vorstehenden Resultate zeigen also, daß das wasserfreie Natriumsulfit[1]) im festen und trockenen Zustande sich an der Luft nicht erheblich verändert, selbst wenn es auf eine Temperatur von 100° gebracht wird. Eine Änderung findet statt, jedoch langsam,

1) Dieses wasserfreie Sulfit, wovon 10 ccm einer 10%igen Lösung 29 ccm einer $^1/_2$10norm. Jodlösung (6.35 g Jod im Liter) erfordern, enthält nach der Rechnung 91 % reines Sulfit Na_2SO_3.

wenn dieses Produkt einer sehr feuchten Luft ausgesetzt wird. In allen Fällen wurde das Sulfit den für die Oxydation günstigsten Bedingungen ausgesetzt, indem es der Luft in sehr dünner Schicht dargeboten wurde.

2. Veränderungen der Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits.

Verschiedene Autoren haben über die Veränderungen geschrieben, denen die Lösungen des Sulfits unterworfen sind, aber bis jetzt ist noch keine genaue Beobachtung gemacht worden über die Schnelligkeit dieser Veränderungen für eine bestimmte Konzentration, ebenso über den Einfluß der Temperatur und der Konzentration auf die Schnelligkeit der Oxydation.

a) Einfluß der Konzentration für eine gleichbleibende Temperatur.

Es wurde von einer bestimmten Probe von wasserfreiem Natriumsulfit je 2 l Lösung bereitet von 1 %, 3 %, 5 %, 10 % und 20 % Gehalt.

Jede dieser Lösungen wurde in zwei gleiche Teile geteilt und jeder Teil, der 1 l betrug, wurde in eine Flasche von 2 l Inhalt gebracht. Eine dieser Flaschen wurde verkorkt, die andere offen aufbewahrt, um den Einfluß des Verschließens bei einer halbgefüllten Flasche zu studieren. Jede Lösung wurde täglich titriert.

Für diese Titrierung wurden alle Flüssigkeiten in geeigneter Weise verdünnt, derart, daß sie nicht mehr als 1 % Sulfit enthielten. Es wurden 10 ccm Lösung verwendet, indem genau so verfahren wurde, wie oben angegeben.

Die in diesen Titrierungen gefundenen Resultate haben keinen absoluten Wert, nur ihre Vergleichung bietet Interesse. Die erhaltenen Zahlen variieren in der Tat nach den Dimensionen der Flaschen, der Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit, nach der Oberfläche, die der Luft ausgesetzt war, und nach der Lufttemperatur. Außerdem ist selbst für eine und dieselbe Lösung eine Zahl nicht genau vergleichbar mit der folgenden, und das um so weniger, als die in der Flasche enthaltene Lösung nach Maßgabe der täglichen Titrierungen schwächer wird.

Die Oberfläche für die Absorption des Sauerstoffs bleibt in der Tat immer dieselbe, welches auch die Menge der Flüssigkeit sein möge.



Auch bemerkt man, daß in den sich am wenigsten oxydierenden Lösungen, von denen eine große Zahl von Titrierungen gemacht wurden, die Schnelligkeit der Oxydation in dem Maße wuchs, als die Zahl der Titrierungen stieg.

In der folgenden Tabelle geben wir die Resultate unserer Arbeit:

Gehalt der Lösung	Dauer der Luftberührung	Gewicht des oxydiert. Sulfits für 100 g des verwendeten Sulfits	Gewicht des oxydiert. Sulfits für 100 ccm Lösung nach 7 Tagen
Lösung zu 1 %			
Halbvolle Flasche offen	7 Tage völlig oxydiert	100 %	1 g
Halbvolle Flasche verkorkt . . .	7 Tage	73 %	0,73 g
	14 Tage völlig oxydiert	100 %	
Lösung zu 3 %			
Halbvolle Flasche offen	7 Tage	61 %	1,83 g
	12 Tage völlig oxydiert	100 %	
Halbvolle Flasche verkorkt . . .	7 Tage	20 %	0,6 g
	1 Monat	72 %	
Lösung zu 5 %			
Halbvolle Flasche offen	7 Tage	27 %	1,35 g
	18 Tage völlig oxydiert	100 %	
Halbvolle Flasche verkorkt . . .	7 Tage	10 %	0,5 g
	1 Monat	34 %	
Lösung zu 10 %			
Halbvolle Flasche offen	7 Tage	10 %	1 g
	1 Monat	98 %	
Halbvolle Flasche verkorkt . . .	7 Tage	5 %	0,5 g
	1 Monat	32 %	
Lösung zu 20 %			
Halbvolle Flasche offen	7 Tage	2,4 %	0,48 g
	1 Monat	14 %	
Halbvolle Flasche verkorkt . . .	7 Tage	0,5 %	0,1 g
	1 Monat	6,5 %	

Die vorstehende Tabelle zeigt, daß in gleichen Zeiten bei verschiedenen Konzentrationen das Verhältnis der Gewichte des oxydierten Sulfits zu dem Gesamtgewicht des Sulfits in demselben Volum der Lösung um so geringer ist, je größer die Konzentration ist. Konzentriertere Lösungen oxydieren sich also verhältnismäßig langsamer als verdünnte.

Ebenso sieht man, daß nach 7 Tagen das ganze Sulfit, also

100 %, oxydiert ist in der Lösung von 1 %, während in derselben Zeit nur 2,4 % des ganzen Sulfits in einer 20 %igen Lösung verschwunden sind.[1]) Wenn man die Menge des oxydierten Sulfits in 100 ccm Lösung berechnet, so sieht man, daß diese Menge die geringste ist bei einer Lösung von 20 %. So findet man bei 100 ccm Lösung nach 7 Tagen in einer 1 %igen Lösung 1 g, in einer 20 %igen aber nur 0,48 g oxydierten Sulfits.

Man kann also die Veränderung der Lösungen des wasserfreien Sulfits von 20 % als erheblich geringer betrachten als die von schwächerer Konzentration.

b) Einfluß der Temperatur bei gleicher Konzentration.

Wir haben Versuche, ähnlich wie die vorhergehenden, wiederholt, indem wir mit Lösungen von 1 % wasserfreien Natriumsulfits arbeiteten, die bei Temperaturen von 15, 25, 35 und 45° gehalten wurden. Jeder Versuch wurde mit 1 l Lösung angestellt, die sich in einer Flasche von 2 l Inhalt befand, wobei für jede Temperatur eine Flasche offen und die andere verkorkt gehalten wurde.

Bei den offenen Flaschen wurde eine vollständige Oxydation erhalten:

Nach	6	Tagen bei	15°,
„	4	„ „	25°,
„	3	„ „	35°,
„	2½	„ „	45°.

Bei den verkorkten Flaschen war die Umwandlung vollständig:

Nach	14	Tagen bei	15°,
„	12	„ „	25°,
„	12	„ „	35° und
„	11	„ „	45°.

Die Oxydation erscheint daher um so schneller zu verlaufen, je höher die Temperatur ist, besonders in offenen Flaschen.

c) Veränderung der Lösungen bei ihrer Siedetemperatur.

Wir haben untersucht, mit welcher Schnelligkeit sich die Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits oxydieren, wenn man sie bei verschiedenen Konzentrationen an der Luft kochen läßt. Es wurde

1) Wie wir oben bemerkt haben, sind die Flaschen von 2 l Inhalt, die 1 l Flüssigkeit enthalten, nur am Anfang des Versuches halbvoll; wenn aber die Versuche sich auf einen Monat ausdehnen, so bleiben schließlich nur etwa 50 ccm in der Flasche von 2 l Inhalt.



gearbeitet mit Lösungen von 1, 3, 5, 10 und 20 %. Jede Lösung wurde vor dem Erhitzen titriert, dann in Schalen von 2 l Inhalt bei Siedetemperatur erhalten, indem Vorsorge getroffen wurde, das verdampfte Wasser zu ersetzen.

Nach geeigneter Zeit wurde jeder Versuch unterbrochen und dann zur Titrierung geschritten.

Bei jeder Titrierung wurde nach dem Abkühlen die Lösung auf ihr anfängliches Volum gebracht, dann in der Weise verdünnt, daß ihr Gehalt 1 % entspricht.

Wir geben in der folgenden Tabelle die Resultate wieder, die bei der Titrierung der Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits von verschiedenen Konzentrationen nach dem Kochen während wechselnden Zeiten erhalten wurden.

Gehalt der Lösung	Dauer des Kochens	Gewicht des oxydiert. Sulfits für 100 g des verwendeten Sulfits	Gewicht des oxydierten Sulfits für 100 ccm der Lösung nach 2stündigem Kochen
Lösung von 1 %	2 Stunden 2½ „	97 % 100 %	0,97 g
Lösung von 3 %	2 Stunden 4 „	19 % 44 %	0,57 g
Lösung von 5 %	2 Stunden 5 „	13,6 % 27,5 %	0,68 g
Lösung von 10 %	2 Stunden 10 „	2,7 % 14 %	0,27 g
Lösung von 20 %	2 Stunden 12 „	0,5 % 4,5 %	0,16 g

Die Prüfung der Zahlen vorstehender Tabelle zeigt, daß bei ihrem Siedepunkte die verdünnten Lösungen viel oxydierbarer sind, als die konzentrierten Lösungen. Dieses Resultat läßt sich ableiten nicht nur durch Vergleichung der Zahlen für das oxydierte Sulfit, bezogen auf 100 g des verwendeten Sulfits, sondern auch für gleiche Volume der Lösungen.

Wenn man z. B. die Lösungen von 1 % und von 20 % vergleicht, so sieht man, daß nach zweistündigem Kochen in der ersteren sich 97 % des ganzen Sulfits oxydiert haben, in der zweiten dagegen nur 0,8 %; bei gleichem Volumen von 100 ccm haben sich in der ersten 0,97 g, dagegen in der zweiten nur 0,16 g Sulfit oxydiert.

Ursache der Oxydation der Natriumsulfitlösungen.

Wir haben untersucht, welcher Ursache man die Oxydation der Lösungen des Nattiumsulfits zuschreiben kann. Der ursprünglich im Wasser gelöste Sauerstoff schien uns die Veränderung nicht erheblich zu beeinflussen; denn man gewahrt keine wesentlichen Unterschiede in der Schnelligkeit der Oxydation, wenn man Lösungen verwendet, die mit gekochtem und in luftdicht verkorkten Flaschen aufbewahrtem Wasser hergestellt sind.

In allen Fällen erleiden die Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits keine erhebliche Veränderung, welches auch ihre Konzentration sei, selbst im Verlaufe von sehr langer Zeit, wenn man sie in gefüllten und luftdicht verkorkten Flaschen aufbewahrt, gleichviel bei welcher Lufttemperatur. Der Sauerstoff des Wassers scheint daher in keiner Weise in die Reaktion einzutreten und der Luftsauerstoff scheint das allein wirksame Prinzip zu sein. Wahrscheinlich löst er sich in der Flüssigkeit in dem Maße, als er verschluckt wird, und so schreitet die Oxydation fort.

Man könnte daraus schließen, daß die verdünnten Lösungen sich leichter oxydieren als die konzentrierten, weil der Sauerstoff in den letzteren weniger löslich ist als in den ersteren.

Schlußfolgerungen.

Wan kann aus den vorstehenden Versuchen eine Reihe von praktischen Schlüssen ziehen.

1. Das wasserfreie Natriumsulfit erleidet selbst in dünner Schicht, der Luft bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ausgesetzt, keine erhebliche Veränderung, ausgenommen, wenn die Luft sehr feucht ist.

2. Die Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits von schwachem Gehalt oxydieren sich sehr rasch an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Zu Lösungen verschiedener Konzentration ist das Verhältnis zwischen der Menge des oxydierten Sulfits zu dem ganzen Sulfit um so kleiner, je konzentrierter die Lösung ist.

3. Die konzentrierten Lösungen, von 20 % beginnend, sind sehr wenig oxydierbar, selbst wenn sie in einer offenen Flasche aufbewahrt werden und der Luft eine sehr große Berührungsfläche darbieten.

Es ist daher vorteilhaft, wenn man das Sulfit in Lösung aufbewahren will, konzentrierte Lösungen zu verwenden.

4. Bei ihrer Siedetemperatur oxydieren sich die Lösungen des wasserfreien Natriumsulfits um so schneller, je verdünnter sie sind. Von 20 % Gehalt kann man diese Lösungen an der Luft kochend erhalten, ohne daß sie sich erheblich verändern.

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

Eine letzte Antwort an Herrn Lüppo-Cramer.

Von Eugen Englisch.

Jede Zeile tut mir leid, die ich an eine unfruchtbare Diskussion mit einem Mann wenden muß, der, nachdem Schaum auf dem Berliner Chemikerkongreß 1903 eine Stunde lang über die Anwendung allgemeiner, unbezweifelbarer Grundsätze auf photographische Fragen gesprochen, einfach erklärt, Photographie und Thermodynamik hätten nichts miteinander zu tun, und für das Leipziger Bromsilber Luthers, wie Schaum das in der Diskussion humoristisch faßte, das belichtet entwickelbarer ist als unbelichtet, eine andere „Modifikation" voraussetzt, als für das Berliner Bromsilber Andresens und das Frankfurter Cramers, das den Unterschied nicht zeigt, weil man einen Entwickler mit zu großem Reduktionspotential genommen hatte. Würde ich aber jetzt die Erwiderung Cramers auf meine Fußnote, S. 370 des ersten Bandes dieser Zeitschrift unbeantwortet lassen, so würde bei dem dermaligen Zustand eines Teils der photographischen Literatur mein Schweigen falsch ausgelegt werden, trotzdem die selbst in der photographischen Literatur bisher nicht dagewesene persönliche Art des Angriffs zu einer Antwort wenig reizt (vergl. die unten gegebenen Zitate). Derselbe Lüppo-Cramer, der auf dem Berliner Kongreß entgegen dem Beschluß der photochemischen Abteilung nicht abwarten konnte, bis mein Vortrag im Anschluß an den Prechts gehalten war (siehe Diskussionsbericht, diese Zeitschr. II. S. 78), sondern auf das Stichwort Acetonsulfit sofort nach Prechts Vortrag losfuhr, fand keine Worte mehr, als seine eigenen Versuche kritisiert wurden. Dort wäre der Ort gewesen, vor öffentlicher Versammlung zu antworten; aber freilich, auf die Weise, wie Cramer jetzt sehr schnell, zu schnell, in der Phot. Corr. 1904. 121 reagiert, wäre dort wenig auszurichten gewesen. Der Ton der kurz zuvor erschienenen Arbeiten Cramers, sein nur negierendes Verhalten auf dem Kongreß selbst, drängten geradezu auf eine Abrechnung hin. Gewiß hatte niemand die Absicht, mit C. anzubändeln; daß die Explosion nicht schon einen Tag früher erfolgte, daß sie erfolgte, daß ich dabei reden mußte, das waren reine Zufälligkeiten. Immerhin mag es nicht angenehm gewesen sein, daß Versuche Lüppo-Cramers, der doch von einer photographischen Gesellschaft mit ihrer goldenen Medaille ausgezeichnet worden war, in dieser unwidersprechbaren Form angegriffen wurden. Herr Cramer hat dann allerdings auf sehr sonderbare Weise versucht, eine für ihn günstigere Fassung des Kongreßberichtes zu erzielen; er sandte die Korrekturbogen mit einem Brief zurück, beide strotzend von Beleidigungen dritter, und wenn ich mit Rücksicht auf unsere Leser diese Dokumente in meiner Mappe behalte, so habe ich um so weniger Grund

von dem, was mich betrifft, zu schweigen, als L.-C. auf die Publikation des ganzen Skriptums rechnen mußte und er nach eigener Angabe seine Angriffe selbst verbreitet hat. Cramer spricht da von einer „Streichhölzerposse“ als einer „Entstellung“, die richtig zu stellen sein würde. Ich ließ ihn also in der Fußnote in eigenen Worten zu Wort kommen, und wenn C. heute und schon in jener Zuschrift behauptet, das Resultat werde durch die Verwendung der Streichhölzer als Lichtquelle mit wahrscheinlichen 500 % Fehler nicht geändert, so verkennt er, daß es sich hauptsächlich um die Methode handelt und daß jemand, der bei wissenschaftlichen Arbeiten Streichholzbelichtung verwendet, eben nicht weiß, was wissenschaftlich arbeiten heißt. Weiter hatte ich in Berlin gesagt — das ist in letzter Stunde im Bericht gestrichen worden, weil es hier wiederkehrt —, einmal sensibilisiere Hydrochinon bei L.-C., das andere Mal nicht. Dazu schreibt Cramer: „**Wenn Sie** ein verschiedenes Verhalten von Hydrochinon mir als moralischen (sic) Fehler anrechnen, wo Sie doch puncto Emulsionsverschiedenheiten herzlich wenig Erfahrung haben können, **so könnte ich** Ihre Periodizität der Solarisation durch periodische Unregelmäßigkeiten Ihrer Lichtquelle erklären ...“ Ich warte ruhig ab, ob man wirklich nicht lesen kann; ein Redner hatte in Berlin dasselbe angedeutet. Aber diesem verschämten Antrag gegenüber war nur ein schneller Angriff am Platz. Es ist übrigens auch von anderer Seite versucht worden, zugunsten von Cramer zu intervenieren. Jetzt klagt L.-C., daß ich von der „Unsicherheit“ und „Disziplinlosigkeit in der Ausführung und Auswertung“ seiner Versuche gesprochen habe; meine Ausdrucksweise war in Anbetracht der Verhältnisse noch sehr milde, sie war vor allem unpersönlich und gerecht, und ein viel schärferer Ausdruck wäre am Platze gewesen; außerdem hat Cramer gar kein Recht, sich zu beklagen, er, der andere in der rücksichtslosesten und unerhörtesten Weise anzugreifen pflegt, mit Vorliebe von „Komik“ redet und seine Gegner mit öden Jahrmarktswitzen regaliert. (Vergl. insbesondere die Ber. d. Frankf. phot. Vereins in der Corr., z. B. „Vortrag des Herrn Dr. Tannenlaub von der Firma Württemberger, Tannenlaub & Co. in Barmen über: „Strontiumchlorid als Mittel zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Momentverschlüssen und zur Aufnahme gegen die Sonne. D.R.P.“) Die im folgenden in Anführungszeichen gesetzten Zitate aus Cramer werden weiter erweisen, welch' diskutierbaren Stil der empfindliche Herr schreibt und was alles die Phot. Corr. druckt.

Ich glaube, ich hatte für die Disziplinlosigkeit der Cramerschen Arbeitsweise einige Beweise beigebracht, die nichts mit meinen eigenen Sachen zu tun haben. Man lese etwa noch die sachliche Charakteristik bei Schaum und Braun nach (diese Zeitschr. I. 377. 1903), oder nehme Cramers Abhandlung in der Corr. vom Dezember 1903. 710 — ich zitiere was mir in die Hand fällt —. Da wird denn die alte Angabe bestätigt, daß Caseïn- und Gummi-Bromsilberemulsionen weniger empfindlich sind als Gelatineemulsionen. Und warum? Chemische Sensibilisation ist's natürlich nicht, denn: „Prüft man die Bindemittel auf ihre Reduktionsfähigkeit, indem man 5 %ige Lösungen derselben mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, so zeigt sich, daß Gummi viel schneller, Caseïn dagegen viel langsamer reduziert als Gelatine,“ und ein paar Zeilen weiter steht, daß „der Reifungsprozeß nicht lediglich als Kornvergröberung plus Reduktion erscheine.“ Es wird nach der oben wiedergegebenen Äußerung Cramers niemanden wundern, daß er hier Potential und Reduktionsgeschwindigkeit durcheinanderwirft; welches Urteil schlägt Herr Cramer für diese elementare Verwechslung vor? Und wie nehmen sich heute seine Angriffe gegen Andresen aus, als dieser aus der Reduktion bindemittelfreien AgBr auf das Reduktionsvermögen der Entwickler geschlossen hatte, nachdem L.-C. jetzt selbst aus ammoniakalischer Silberlösung auf das Verhalten von AgBr schließt? Seite 32 der „Wiss. Arbeiten“ lesen wir, daß, während die Plattenempfindlichkeit durch Übergießen mit gewissen Entwicklern herabgesetzt wird, dabei Hydrochinon „eine ganz auffallende Ausnahme macht,“ daß „von einer Empfindlichkeitsverringerung nichts zu konstatieren ist;“ dagegen steht auf

S. 72 des Februarheftes 1904 der Corr., „daß Tannin und Hydrochinon z. B. während der Belichtung einen empfindlichkeitsverringernden Einfluß ausüben." Das ist zwar für Collod angegeben, es gilt aber glatt für Gelatine (s. Abney.) Kann ein Autor nach derartigen Widersprüchen es verübeln, wenn man seinen Versuchen mißtraut, und wie wäre es, wenn wir jetzt Disziplinlosigkeit etwas deutscher mit mangelnder Sorgfalt in der Ausführung der Versuche bezeichneten? Den Hydrochinonversuch hat ja C. oben bereits selbst preisgegeben. Schnell wird noch einmal Abney abgetan (Corr. 1904. 66). „Silbernitrat, welches, mit Zitronensäure angesäuert, freie Salpetersäure enthielt und somit wohl sicherlich als Oxydationsmittel aufzufassen ist," soll die Solarisation aufheben. Daß Collodplatten unter Salpetersäure niemals solarisieren (Erzeugung direkter Positive in Reproduktionsanstalten durch Herauslösen des entwickelten Silbers aus den unfixierten Negativen und nachheriges Entwickeln des gewaschenen, wieder belichteten Bromsilbers), hat uns Albert gezeigt, und es ist bei Precht (Arch. wiss. Phot. II. 1. 1900) nachzulesen, daß unter Benetzung mit HNO_3 auf unsensibilisiertem AgBr überhaupt kein Bild entsteht, also auch die Solarisation unmöglich ist. So was steht sogar bei Abney (the acids must be very diluted), aber das alles weiß Cramer nicht.

Doch zur eigentlichen Sache. Cramer macht gar keinen Versuch, etwa die Festnagelung wegen Abneys Spektralversuch anzugreifen; er kämpft nur gegen Acetonsulfit und Gerbungstheorie. Er weiß so gut wie ich, daß diese von Luther stammt und leider nicht von mir; wenn er mich als Haupt-Gerbungs-Theoretiker bezeichnet, so ist das eben einer seiner Scherze. Cramer beanstandet sodann meine Angabe, daß Acetonzusatz bei Entwicklern mit Pyrosulfit diffusionshemmend, d. h. solarisationsverzögernd wirke. Er redet da von freiem Aceton, und man kann von ihm bei seinen physikalisch-chemischen Kenntnissen natürlich nicht erwarten, daß er wisse, daß sich genau ebensoviel Acetonbisulfit bilden müsse, als sich unter sonst gleichen Umständen unzerfallen in der Lösung befindet, wenn man Acetonbisulfit selbst verwendet. Ebensowenig wird Lüppo-Cramer über das Vorhandensein der Ionen schwefliger Säure in angesäuerten Lösungen zu unterrichten sein; das ist ja „Überchemie". Cramer sagt, ich habe den „Acetonsulfitirrtum" zu „verschleiern" versucht und ich habe das Acetonsulfit „angepriesen." Das sind Höflichkeiten des empfindlichen Schriftstellers, auf die man nicht antwortet. Eine Idiosynkrasie gegen Acetonsulfit habe ich freilich nicht; wenn Sie aber zwischen den Zeilen etwas anderes sagen wollten, Herr Cramer, dann mutig heraus mit der Sprache! Ich bin mir über die „fundamentalen Reaktionen" ganz im klaren, und ich kann sogar die verzögerte Tiefenwirkung trotz beschleunigter Oberflächenreaktion durch Aceton erkennen, wozu ich allerdings photometrieren muß. Aber wie schreibt Cramer: „Eine derartige Zeitvergeudung mit Dingen, die ich in wenigen Minuten entscheide, beweist nur, daß die Herren wenig originelle Gedanken haben." Herr Lüppo-Cramer! Die gewichtsanalytische Bestimmung der Silbermengen in entwickelten Platten halte ich allerdings im allgemeinen für unnötig; die optische Methode ist so viel einfacher und so wohl durchgebildet, daß ich nicht anstehe, sie für genauer zu halten, selbst wenn über die absolute Analysensicherheit des Beobachters alle Zweifel gehoben sind. Seit Eder gezeigt hat, daß die Dichtigkeit bei gleichen Silbermengen dieselbe bleibt, sogar unabhängig von der Art des Entwicklers, sind die letzten Bedenken gegen die optische Messung geschwunden. Was aber den Astronomen genügt, könnte auch einem Lüppo-Cramer genügen, der wohl wieder nicht weiß, daß die optischen Messungen mit größtem Erfolg auf andere Aufgaben angewendet werden und hier eine unerreichte Feinheit ergeben. Aber dazu muß man messen können, und messen will gelernt sein, und wenn Cramer messen könnte, würde er mit etwas weniger Verachtung von Forschern sprechen, die diese unentbehrliche Grundlage jeder Wissenschaft in mühsamer Arbeit liefern. Cramer erzählt weiter, er habe bei der Einfärbung von Platten den solarisierten Teil nur um das Photobromid dunkler gefunden. Cramer hat mir vor Jahren eingefärbte Platten

gesandt, die die Färbungsunterschiede gut zeigten, die ich aber nicht photometrieren konnte, da die Kontrollplatten fehlten; diese Platten waren aber fixiert, enthielten also kein Photobromid mehr, und ich habe bis heute nicht gewußt, daß C. auch unfixierte Platten gefärbt hat.[1]) Daß er aber den Schleier der solarisierten Teile auf barbarische Weise mit einem Abschwächer entfernt hat, weiß ich seit langem; daß das Farmerscher sein soll, sehe ich aus der Corr. Es kann also gar nicht die Rede davon sein, daß ich in Berlin neu von dieser Behandlung gehört hätte; wenn ich Gespräche benützen wollte, könnte ich allerdings mancherlei erzählen. Immerhin wäre ich auch berechtigt gewesen, mündliche Mitteilungen zu benützen, da L.-C. meine ihm nur brieflich mitgeteilten Versuche ohne Bedenken angegriffen hatte. Daß gewisse Farben dem Farmerschen Abschwächer besser widerstehen als eine Silberschicht, ist männiglich bekannt; und daß man beide Teile gleich behandelt, ist für die Leser einer wissenschaftlichen Zeitschrift so klar, daß man das in einer Notiz nicht erst zu sagen braucht. Aber L.-C. mußte doch eine Ausstellung finden und darum klammert er sich an einen Strohhalm. Dieser Färbeversuch ist außer dem „Acetonsulfitirrtum" überhaupt der einzige, den C. beanstandet, vorerst gilt aber ein positiver Versuch mehr als ein negativer, so lange nicht durch zweifellose Versuche seine Unrichtigkeit nachgewiesen wird. Und selbst wenn dieser Versuch fiele, bewiese das sehr wenig, da doch nur die die AgBr-Körner direkt umgebenden Gelatinehüllen gegerbt werden können und diese winzigen Mengen den Färbungsunterschied bedingen müssen. Merkwürdig, daß C. den von mir angedeuteten optischen Einwand noch immer nicht erhebt. Herr Cramer, der aber durch eigene Widersprüche und Widersprüche mit absolut zuverlässigen Autoren, wie z. B., um nur einen anzuführen, mit Frhr. v. Hübl (siehe diese Zeitschr. II. 43)[2]) das Vertrauen in seine Arbeiten nicht gerade gestärkt hat, wird kaum erwarten dürfen, daß ich seinen Versuch über den meinigen stellen werde. Ich bin bereit, meine Meinung jederzeit zu modifizieren, und es ist eine grobe Unwahrheit, wenn Cramer gewunden sagt,

---

1) Es ist ganz unzulässig, das sichtbare Photobromidbild als Schleier zu bezeichnen; bei der Klarheit Cramerscher Schreibweise ist freilich nicht ausgeschlossen, daß er unter Photobromidschleier den alten Solarisations-Silber-Schleier verstanden haben will. Gegen diese Umtaufe mit einem hochtrabenden, aber sehr unpassenden Namen wäre entschieden Verwahrung einzulegen. (Anm. bei der Korr.)

2) Cramer reibt sich neuerdings (Corr. 1904. 191) an diesem Referat. Hübl sagt: „Eder hat . . . die Ansicht ausgesprochen, daß ein Farbstoff . . . nur dann sensibilisierend wirkt, wenn er das Bromsilberkorn färbt. Der Verfasser trachtete . . . diese Anschauung experimentell zu beweisen, doch wurden die damals erzielten Versuchsresultate später von Dr. Lüppo-Cramer nachgeprüft und nicht ganz zutreffend befunden." Ich habe das referiert: „Die . . . Annahme, daß ein Farbstoff Bromsilber nur dann sensibilisiere, wenn er das Bromsilberkorn färbe, war von Herrn L.-C. „nicht wiedergefunden" worden. Das ist genau, was v. Hübl sagt, nur habe ich mir erlaubt, ironisch Cramers beliebtes nicht wiedergefunden zu gebrauchen. Wenn C. jetzt sagt, er habe niemals die Grundbedingung der Sensibilisation angezweifelt, warum hat er dann nicht Herrn v. Hübl berichtigt? Ob er sie angezweifelt hat oder nicht, er hat jedenfalls die sie beweisenden Versuche nicht wiedergefunden, oder um mit Hübl zu reden, „nicht ganz zutreffend gefunden." Meine Referate sind also ganz einwandsfrei, Herr Cramer soll sie nur mit größerer Vorsicht aufnehmen, d. h. etwas sorgfältiger lesen, als er gewöhnt ist. Um aber die Sache endgiltig zu erledigen und eine Reklamation, er habe keine Widersprüche mit v. Hübl, für Cramer unmöglich zu machen, füge ich bei, daß Cramer in Eders Jahrbuch 1902, S. 58, sagt, „auch an einer Bromsilbercollodion-Cyaninplatte bewirkte ein Bromkaliumbad nicht die geringste Veränderung." Nach v. Hübl (l. c.) wird dadurch die verhältnismäßige Farbenempfindlichkeit bloß auf den zehnten Teil herabgedrückt. (Anm. bei der Korr.)

ich scheine alle Tatsachen, die mit meinen Dogmen in Widerspruch stehen, „zu leugnen bereit zu sein." Habe ich nicht z. B. die Solarisation bindemittelfreier Schichten ausdrücklich anerkannt, habe ich nicht auf die Schwierigkeiten, die der Gerbungstheorie aus der Periodizität der Solarisation entstehen, hingewiesen, was doch mit meinem „Dogma" in Widerspruch wäre? Cramers unglaubliche Beschuldigung wird dadurch nicht sympathischer, daß er den Hinweis auf die bindemittelfreien Schichten nicht übersehen haben kann, da er darüber mit mir polemisiert. Aber L.-C. kann eben zwischen alleiniger Ursache und Nebenwirkung nicht unterscheiden oder er will es nicht. Die Sache liegt so, daß alle Erscheinungen, die von andern und mir beobachtet sind, für eine Gerbung der Gelatinehäute sprechen; daß das gleichartige Verhalten von Acetonsulfit und von mechanischen Verzögerern auf die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit gleichartiger Wirkung schließen läßt. In andern Wissenschaften würde man allerdings über so einfache Dinge keine Worte verlieren. Wenn bei Collodplatten Br frei wird, wohin kommt dieses bei Gelatine?

Mit sichtlichem Vergnügen zitiert C. Herrn Wohl als denjenigen, der die Färbung der Schichten angeregt hat. Nun, ich habe Wohl bisher nie zitieren können, da ich außer dem *einen* Wort (Einfärben) in einem Referat und drei Zeilen im Vorübergehen in einem feuilletonistisch gehaltenen Artikel in einer halbwissenschaftlichen, längst wieder entschlafenen Zeitschrift, wo der Versuch allgemein beschrieben und jedenfalls nicht mir zugeschrieben war, nie etwas über die Färbung veröffentlicht habe. Beide Male hätte ich mich der Übung nach zitieren dürfen, aber ich habe den leisesten Schein, mir Fremdes aneignen zu wollen, vermieden. In meinem letzten Aufsatz, den Herr C. hier angreift, war aber gar keine Veranlassung, Herrn Wohl noch zu zitieren. Herr C. hat wohl gehört, daß ich bisweilen mit seinen Zitaten unzufrieden sei, weshalb er Wohl hervorhebt; ich freue mich dieses besseren Anfangs. Aber man merkt Absicht: man möchte trotz aller äußeren (Zitierungsunmöglichkeit) und inneren Verschiedenheiten (eine bloße Frage gegen feste Versuche und eine gegebene Arbeitsmethode) ein Analogon zum Fall Schaum konstruieren. Auch dies ist ein Lufthieb.

Lüppo-Cramer ist so gütig, mich zu belehren, daß nasse Kollodplatten solarisieren. Ich habe sogar so viel Geschichte der Photographie gelernt, daß ich weiß, daß bei diesem Verfahren einst die Solarisation sehr gefürchtet war; ich habe aber auch so viel Logik, daß ich nicht angeben werde, bindemittelfreie Schichten solarisierten, nasse Kollodplatten aber nicht. Ich habe aber garnichts von nassen Platten behauptet und verstehe überhaupt nicht, wie man mich damit anrempeln kann. Cramer sagt, man sollte wenigstens gelesen haben, was man angreife, und behauptet, er habe nicht gesagt, bindemittelfreie Schichten solarisierten nicht. Nun, C. kommt da an die falsche Adresse, ich habe, *wie angeführt ist*, nach Eder zitiert, der S. 833 seines Handbuchs über Gelatineverfahren sagt: „Bemerkenswert ist die Beobachtung Lüppo-Cramers, daß bindemittelfreies Bromsilber keine bemerkbaren Solarisationserscheinungen gibt." Da müßte also Eder falsch zitiert haben, und das wird wohl nicht der Fall sein. Daß ich aber die im entsetzlichsten Flackerstil geschriebenen „wissenschaftlichen" Abhandlungen des Herrn Cramer, mit ihrer Verzettelung zusammengehöriger Dinge, ihrem Autor zu Liebe durchlesen soll, kann niemand verlangen, der nur einmal in diese Dinge hineingesehen hat. Es ist ja unmöglich, einen Versuch ausreifen zu lassen, wenn man in 16 Monaten 34 Nummern „wissenschaftlicher" Mitteilungen produziert.

Hat somit Lüppo-Cramer in seiner Abhandlung keine neue Tatsache aufgestellt und sind seine Darlegungen weniger als nichtssagend, so muß er sich noch etwas Besonderes leisten. Es steht da in einer Note: „Es ist schwer, den konventionellen Ernst zu bewahren" — das Komische liegt ihm — „wenn man sieht, wie Englisch in seinem Übereifer, die Acetonsulfitanpreisung fortzuführen, so weit geht, seinen Fehler in der ‚alten Chemie' zu suchen. So sagt er: ‚Der Streit um

das Acetonsulfit scheint durch die alte Chemie schwer gelöst werden zu können.' Wir müssen uns also auf eine neue Chemie von Englisch (eine Art ,Überchemie!') gefaßt machen." Ich erinnere daran, daß ich die Erklärung der unleugbar merkwürdigen und scheinbar widerspruchsvollen Eigenschaften des Acetons im Entwickler und des Acetonsulfits in „dem nicht genügend bekannten Verhältnisse des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit" suchte (diese Zeitschr. I. 283, Anm). Den Schlußsatz hat C. liebenswürdigerweise weggelassen. Für die bereits gehörig ausgenützte Blüte Cramerschen Humors mögen sich die Physikochemiker bedanken; die Wortbildung „Überchemie" läßt leider jede Vornehmheit Zarathustras vermissen; ich aber hätte besser von Reagenzglaschemie gesprochen. Oder von Becherglaschemie. Denn wie widerlegt L.-C. die Gerbung noch? Er legt eine Platte auf ein Glas, das Brom enthält. Keine Spur von Gerbung. Ganz zweifellos ist aber doch die Oberfläche einer solchen Platte dem Br gegenüber in ganz anderem Zustand, wie die die AgBr-Körner fest umspannende, vielleicht sogar mit dem Korn chemisch verbundene Gelatinehäutchen im Innern der Schicht und unter der Einwirkung des Lichts. Und dabei sagt C. in Berlin, er glaube, die Solarisation habe etwas mit der Oberfläche zu tun; Gerbung soll es nicht sein, Oxydation auch nicht, was dann also?

Ich hatte, um endlich zum Schluß zu kommen, eine Reklamation gegen Eder, und ich bin überzeugt, daß Eder diese Reklamation bei nächster Gelegenheit zur Korrektur eines Versehens in der Zusammenstellung von Versuchen benützt hätte. Solche Versehen sind bei größeren Werken wohl unausbleiblich und ein Einspruch dagegen die allernatürlichste Sache, die aber Herrn Cramer absolut nichts angeht. Doch lassen wir zuerst Eder reden: „Vidal beschreibt die Entwicklung halbfixierter Platten. Wenn man überexponierte Trockenplatten während zwei Minuten in eine schwache Fixiernatronlösung (1 : 50) legt, so beginnen sie oberflächlich zu fixieren. Wenn man sie dann in einen gewöhnlichen alkalischen Entwickler bringt, so erscheint an der Oberfläche fast kein Bild. aber auf der Glasseite entwickelt sich ein deutliches Bild." Ich aber hatte beschrieben, daß solarisierte Schichten partiell so fixierten, daß an den wenigst belichteten Stellen die Platte glasklar werde, an den solarisierten aber nach Maßgabe der fortschreitenden Solarisation Bromsilber stehen bleibe, das für sich ein sichtbares gelbes Bild bilde, und zwar ohne daß man nötig hätte, zu entwickeln. Ich habe bereits hervorgehoben, daß der Vidalsche Versuch selbstverständlich sei, daß aber das schnellere Fixieren der nicht solarisierten Teile nicht selbstverständlich ist und daß zwischen der Bilderzeugung einfach durch Fixieren und der durch Entwickeln ein Unterschied besteht. Ob ich „auf die Priorität Wert lege" oder nicht, ist ganz einerlei. *Mir* ist es aber nicht einerlei, ob ich mit Recht oder Unrecht einen Versuch als den meinen und eine Beobachtung „als angeblich neu gefunden" ausgebe. Nun kommt aber Cramer: „Es ist einleuchtend und bereits mehrfach betont worden, daß das Solarisationsbild hauptsächlich in den oberen Schichten liegt. (Das ist nur bei beginnender Solarisation richtig.) Wenn man also die oberen Lagen von Bromsilber wegfixiert, so bleiben nur die unteren übrig, in denen sich dann das Bild normal entwickeln kann." Das ist ein unreiner Versuch, ein Gemisch zwischen Vidals Versuch und dem meinen, Herr Cramer, aber nicht der meine, bei dem das Bild *im unentwickelten* AgBr *sich aufbaut.* Wie oft muß man Ihnen das noch sagen! Ich kenne den angegebenen Versuch auch; vielleicht erinnert sich L.-C. auch, daß es sich bei Vidal um reichlich belichtete, nicht um solarisierte Schichten handelte. Ob die Behauptung richtig ist, eine viele Tage, also vielleicht mit Millionen H.M.S. belichtete Platte fixiere so schnell wie eine unbelichtete, weiß ich nicht. Es ist aber charakteristisch für die Kampfweise Cramers und für die „Disziplinlosigkeit seiner Versuchswertung", daß er diese in ganz anderem Zustande befindliche Platte in Vergleich setzt mit einer, die einige hundert oder tausend H.M.S. bekommen hat. Wenn L.-C. aber eine Platte von der Glasseite her belichtet hätte, wäre sein „elementarer" Erklärungsversuch

jämmerlich zusammengebrochen. Ich war stets vorsichtig genug, die Bildentstehung bei meinem Versuch nicht ***allein*** auf die Schichtengerbung zu schieben, ich brauche daher nur festzulegen, was L.-C. weiter schreibt: „Wenn man daher das Experiment von Vidal mit der neuen Interpretation von Englisch vergleicht, so wird man eine Vorstellung davon erhalten, was man heutzutage alles mit zur ‚Wissenschaftlichen Photographie, Photophysik und Photochemie' rechnet." Ganz recht, das meiste rechnet nicht dazu. Übrigens wird bei meinem Versuch das solarisierte Bild durch partielles Fixieren nicht zerstört (Eder, Jahrb. 1903. S. 24. Anm.), sondern gerade das solarisierte Material bleibt erhalten und baut das Bild auf. Auch bei keiner der anderen Methoden wird das solarisierte Material umgewandelt; das Bild kommt nur normal heraus, weil das leichter reduzierbare, normal veränderte Bromsilber unreduzierbar gemacht wurde. Ich habe das in meiner Abhandlung näher ausgeführt.

Herr Lüppo-Cramer hat also meinen Versuch mißverstanden, aber er bestreitet tapfer meine Priorität. Herr Cramer ist zweifellos Autorität, wenn es sich um Prioritätsfragen handelt. Hat er doch ziemlich zu Beginn seiner „wissenschaftlichen" Tätigkeit die blaue Oberflächenfarbe jenseits des Rot bei Lippmannspektren „neu entdeckt" und damals Herrn Buss veranlaßt, etwas ungelenk diese Oberflächenfarbe als Lamellenwirkung zu erweisen und so eine mathemathische Theorie aufzustellen, die 50 Jahre vorher Zenker für die wahren Lamellenfarben gegeben hatte. War es Literaturunkenntnis, wenn der eigentliche Entdecker des Kontrablau unerwähnt blieb? Zenkers damals neu in 2. Aufl. erschienenes Lehrbuch der Photochromie mit seinem wertvollen Literaturverzeichnis hätte C. so gut kennen müssen, wie Wieners Abhandlung über den Einfluß der Oberflächenwelle. Unterm 15. 4. 01 habe ich außerdem Cramer auf Meslin hingewiesen; aber auch auf S. 72 seiner „Wiss. Arb." 1902, auf der von Kontrablau die Rede ist, hat Cramer den Hinweis auf Meslin trotz meiner Mitteilung vergessen. Er beharrte auf seiner Meinung, und über das Ersuchen, ein Spektrum mit lamellarem Kontrablau zu zeigen, ging C. trotz schriftlicher und mündlicher Aufforderung schlank hinweg. Und was soll man dazu sagen, wenn C. die Empfindlichkeitsherabsetzung der Platten durch die Entwickler als eine „bisher unbekannte Wirkung der Entwickler auf das Bromsilber" beschreibt, eine Tatsache, die nicht nur jedem aufmerksamen Amateur geläufig war, sondern auch von Dr. Albert auf der Münchener Naturforscherversammlung erwähnt wurde und somit jedem Reproduktionstechniker bekannt sein mußte, außerdem in ganz glatter Form aber in Abneys Treatise von 1893 ausgesprochen ist: When the developer has wetted the plate it becomes comparatively insensitive (S. 326). Abneys Bücher sind aber so wichtig, daß ihre Unkenntnis für auf diesem Gebiet Arbeitende unverzeihlich ist. Es ist freilich in Berlin gesagt worden, es sei wichtiger, daß ein Versuch richtig, als daß er neu sei. Das erste ist doch allerselbstverständlichste Voraussetzung, aber selbst unter dem Gesichtspunkt, daß sich jeder irren kann, ist diese Forderung eine wenig geeignete Verteidigung für Cramer. Allerwenigstens wäre aber zu verlangen, daß man seine Vorläufer zitiere, und nicht nur seine Vorläufer, sondern auch alle verwandten Versuche, z. B. wenn man über Quecksilberjodidgelatine schreibt, die Arbeit von Lumière und Seyewetz über mit Jodid verstärkte Platten; und bei Arbeiten über Emulsionen das Verhalten bindemittelfreier Schichten. Ist Waterhouse (Teachings of Daguerretype, 1899) dafür genannt, daß im Licht gedunkeltes AgJ durch Wasser gelb wird, was doch für die Jodsilberarbeiten sehr wichtig wäre? Ist Abney bei der Zerstörung des latenten Bildes durch Haloide erwähnt? Er hat 1890 und wahrscheinlich früher Versuche beschrieben, die C. 1902 als für den Chemiker unwahrscheinlich bezeichnet hat, bis er selbst sie „neu fand." Gehört nicht der Nachweis, Reifung müsse nicht unbedingt Reduktion sein, Lobry du Bruyn, den C. übrigens aus Referaten kennen mußte? Ich vermisse auch G. Quinckes große Arbeiten über die Klärung trüber Flüssigkeiten usw. bei den Emulsionifikationsversuchen Cramers, auf die hätte hingewiesen werden müssen,

selbst wenn sie nicht genau mit C.s besonderen Versuchen zusammenfallen. Lüppo-Cramer genügt also bezüglich des Zitierens den Anforderungen wissenschaftlicher Darstellung jedenfalls nicht. Wenn die Zitate fehlen, wird eben der Leser veranlaßt, dem Verfasser Dinge zuzuschreiben, die ihm garnicht gehören, und ich muß gestehen, daß ich selbst oft im Unklaren war. Das hat wohl auch bei Eder z. B. den Irrtum herbeigeführt, die Entdeckung der Empfindlichkeitsherabsetzung durch Entwickler L.-Cramer zuzuschreiben, während sie Abney gehört (Eder, Handbuch III. 670.) Welche Auffassung hat man aber von der von Schaum gebührend gekennzeichneten Anregung durch seinen Berliner Vortrag zur Ausführung „eigener" Versuche und zu einer höchsteigenen Arbeit des Herrn Cramer, in der Schaum nur noch polemisch genannt wird? Das war wohl hier der „originelle Gedanke". Von Luther, dessen Arbeitsweise ich in der Diskussion noch einmal erwähnte, schweigt Herr Cramer lieber gleich ganz. (S. diese Zeitschr. I. 289; II. 80.) Man hätte denken sollen, die Schaumsche Reklamation hätte genügt, um C. mit dem Vorwurf des „angeblich neu gefunden" gegen andere vorsichtig zu machen; allerdings hätten wohl daraufhin auch die meisten Zeitschriften auf die weitere Mitarbeit Cramers verzichtet. Die Phot. Corr. tat's natürlich nicht. Ich habe die Beispiele nicht etwa zusammengesucht, was wohl daraus hervorgeht, daß ich knapp vier Stunden an dieser Antwort gearbeitet habe. Ich habe nach freiem Gedächtnis zitiert, und ich bin keineswegs auf dem Laufenden; gerade komme ich nach langen Wochen aus Italien zurück, und man wird mir gerne glauben, daß ich dort an die Phot. Corr. und L.-Cramer nicht gedacht habe.

Der Aufsatz ist länger geworden, als mir lieb ist. Wenn man sich einmal mit Herrn Cramer in allen Richtungen befassen wollte, müßte man Bände schreiben. Aber ich bin mit ihm nun endgültig fertig. Mit ihm und seinen Freunden. Man wird vom Neid und Dünkel der Gelehrten gegen die Techniker sprechen, man wird für den Techniker auf mildernde Umstände plaidieren, womit sich dann die wissenschaftlich durchgebildeten Männer der Technik auseinandersetzen mögen. Ich weiß mich frei von allen niedrigen Instinkten und jeder Überhebung über die Technik. Aber man kennt das Lied. L.-C. mag die Phot. Corr. in infinitum mit seinen „wissenschaftlichen" Arbeiten bereichern, seine Leser durch seine Witze erfreuen, ich werde nicht mehr durch Erwiderungen reagieren. Wenn es mir zu viel werden sollte, gibt es ja noch Mittel, sich zu wehren.

Stuttgart, 17. März 1903.

An die Redaktion der Phot. Corr. wurde am 18. März eine sieben Punkte umfassende Berichtigung nach dem Gesetz gesandt.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen usw.

Hugo Hinterberger, Wien. Jahresbericht über die Tätigkeit seines Laboratoriums im Jahre 1903.

Man sollte dieses Heft eigentlich unter den Büchern anzeigen. Es enthält eine Abhandlung über die moderne illustrative Ausstattung wissenschaftlicher Werke mit sehr vielen, sehr guten Abbildungen und zwei Tafeln. Leider scheint die Schülerzahl nicht mit dem technischen Können des Institutsleiters parallel zu gehen; sie betrug für den praktischen Unterricht in der Photographie 6, für Mikrophotographie 11.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 4.

Über das Bandenspektrum des Wasserdampfes.

Von Paul Meyerheim.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation, Bonn 1904.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Zu einem näheren Studium des Wasserdampfspektrums veranlaßte fast allgemein das Spektrum brennender Kohlenwasserstoffe, wie auch des unkondensierten elektrischen Funkens mit feuchten Elektroden, wobei die Wasserbanden zuweilen kräftig zum Vorschein kommen. So wurde bereits 1880 von Liveing und Dewar[1] und gleichzeitig, aber ganz unabhängig von ihnen von Huggins[2]) die stärkste Bande bei 3062 beobachtet. Im Laufe der Untersuchungen entdeckte man noch vier weitere Wasserbanden: 1882 Liveing und Dewar[3]) eine minder starke Bande bei 2810,5, 1885 bezw. 1888 Deslandres[4]) zwei schwache Banden bei 2610,5 und 3427,6, endlich in demselben Jahre 1888 wieder Liveing und Dewar[5]) eine fünfte, äußerst schwache Bande bei 2449,3. Eder[6])

1) Liveing und Dewar, On the spectrum of water. Proc. Roy. Soc. **30.** p. 580. 1880.

2) Huggins, On the spectrum of the flame of hydrogen. Proc. Roy. Soc. **30.** p. 576. 1880.

3) Liveing und Dewar, On the spectrum of water II. Proc. Roy. Soc. **33.** p. 274. 1882.

4) Deslandres, Relations entre le spectre ultra-violet de la vapeur d'eau et les bandes telluriques A, B, α du spectre solaire. Compt. rend. **100.** p. 854. 1885. und Thèses présentés à la faculté des sciences de Paris: I. Spectres des bandes ultraviolets des métalloïdes avec une faible dispersion. Paris 1888. Siehe auch: Ann. chim. et phys. **XV.** p. 5. 1888.

5) Liveing und Dewar, On the spectrum of the oxy-hydrogen flame. Phil. Trans. **179.** A. p. 27. 1888.

6) Eder, Über das sichtbare und das ultraviolette Emissionsspektrum schwachleuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe und der Oxy-Hydrogenflamme. Wiener Denkschriften **57.** p. 531. 1890.

bezeichnet diese Banden, von der stärksten an nach den kurzen Wellen zu gerechnet, mit α, β, γ, δ und die α vorgelagerte schwache Bande bei 3428 mit α_1. Seine Abhandlung zeichnet sich vor allen andern durch ein vollständiges Verzeichnis der Wellenlängen aller Banden und durch die vorzüglichen Abbildungen aus. Vorliegende Arbeit verfolgt nun den Zweck, eine genauere Bestimmung der Wellenlängen zu geben und daraufhin die Deslandresschen Gesetze über die Bandenstruktur (s. p. 135) einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Doch konnten meine Untersuchungen infolge experimenteller Schwierigkeiten sich bloß auf die stärkste Bande erstrecken.

II. Zu meinen Aufnahmen stand mir durch die Güte von Herrn Prof. Kayser sein größtes Gitter, ein Rowlandsches Konkavgitter von 20000 Linien pro inch und 6,5 m Radius zur Verfügung. Zunächst stellte ich jedoch, da das Wasserdampfspektrum sehr lichtschwach ist, an einem kleineren, außergewöhnlich lichtstarken Konkavgitter (16000 Linien pro inch und 1 m Radius) eine Reihe von Vorversuchen an, die sich auf die günstigste Methode zur Erzeugung des Spektrums bezogen, d. h. eine Methode, die in der kürzesten Zeit ein in jeder Beziehung gutes Spektrum abgibt. Über diese Versuche sei hier nur folgendes bemerkt:[1])

Die verschiedensten Versuche mit dem Bogen ergaben nicht die geringste Spur einer Wasserbande. Die Funkenspektren befriedigten in keiner Weise. Auch die Knallgasflamme, obwohl sie ein reines Spektrum liefert, konnte wegen der zu langen Expositionszeit nicht in Betracht kommen. Erst die Geißlerröhre erwies sich als die beste Methode, und zwar war nachstehende Versuchsanordnung am zweckmäßigsten: An eine Geißlerröhre von der gewöhnlichen Form mit Flachenelektroden und Quarzplatte, die mit Siegellack aufgekittet wurde, war ganz an den Enden je eine Kugel angesetzt, welche zum Teil mit destilliertem Wasser gefüllt war. Nachdem nun die Röhre mit einer Wasserluftpumpe verbunden worden war, wurde das Wasser in den beiden Kugeln längere Zeit zum Sieden gebracht. Dies bezweckte, daß alsdann bei dem niedrigen Siedepunkt des Wassers die Quarzplatte nicht gelöst wurde; weiterhin wurde die Röhre vollkommen luftleer gemacht, indem der ausströmende Wasserdampf alle Luft mit sich fortriß.

1) Bezüglich der ausführlichen Darstellung der einzelnen Versuche erlaube ich mir auf die Dissertation zu verweisen.



Hierauf wurde die Geißlerröhre abgeschmolzen und eine Kugel in Eiswasser gesetzt. Diese Anordnung war von wesentlicher Bedeutung: einmal wurde der in der Röhre eingeschlossene Wasserdampf auf einen minimalen Druck reduziert, andererseits strömte fortwährend Wasserdampf durch die Kapillare (4 mm) von einer Kugel zur anderen, und so wurde einer Dissoziation des Dampfes bei der starken elektrischen Entladung entschieden vorgebeugt. Es wurde ein Induktorium von 30 cm Schlagweite bei 36 Volt und ca. 5 Amp. und als Stromquelle eine Akkumulatorenbatterie benutzt.

Mit einer derartig hergestellten Röhre erhielt ich z. B. in 1 Std. ein durchaus reines Spektrum in derselben Stärke und Ausdehnung wie bei Knallgas in $3^1/_2$ Std. Ich machte schließlich am kleinen Gitter noch eine Daueraufnahme von 15 Std.; dabei erhielt ich die Bande α sehr stark, β dagegen bedeutend schwächer, ferner die Anfänge von γ und α_1 äußerst schwach, letztere Bande ein wenig stärker als γ.

Ich ging nun zu Aufnahmen am großen Rowlandschen Konkavgitter über. Die Erschütterungen, denen das Bonner physikalische Institut in höchstem Maße ausgesetzt ist, zwangen mich, die Versuche ausschließlich nachts in den Stunden von 12—6^h anzustellen. Während dieser Zeit konnte ich die Temperatur in der Nähe des Gitters durch mehrere Bunsenflammen konstant halten. Trotzdem mißglückten infolge des erwähnten Übelstandes mehrere Aufnahmen; die zehnte war erst als eine gute zu bezeichnen. Ich photographierte an diesem Gitter nur die stärkste Bande α; ein Versuch, dazu noch einen weiteren Teil des Spektrums aufzunehmen, würde bei den geschilderten Schwierigkeiten natürlich ohne jeden Erfolg verlaufen sein. Aus diesem Grunde gestattete einzig die Bande α eine genauere Messung, und daher kam sie allein bei der Untersuchung auf Gesetzmäßigkeiten in Frage. Zuvor sei jedoch eine kurze Beschreibung meiner Aufnahmen gegeben.

III. Es sei vorläufig von der 15stündigen Aufnahme am kleinen Gitter und zwar nur von der Bande α die Rede. Nirgends in der Bande, selbst am Anfange nicht, ist eine solche Häufung von Linien zu sehen, die man unter dem Mikroskop nicht hätte auflösen können. Wohl sind mehr oder minder starke regellose Anhäufungen bei etwa 3090, 3067 und direkt am Anfange zu konstatieren, doch nicht in der ausgesprochen gesetzmäßigen Weise, wie z. B. beim Cyanspektrum. Das Charakteristische für die Wasserbande ist das Auftreten von Dublets in ihren letzten Linien (s. Fig. 1, p. 136). Auf

den ersten Blick unterscheidet man zwei Serien von solchen Linienpaaren, von denen die zweite, schwächere erst im Bereich zwischen dem zweiten und dritten Dublet der ersten Serie einsetzt. Weiter konnte ich noch eine dritte Serie von Dublets entdecken, die ihren Anfang bei 3303,00 nimmt. Ich bezeichne diese Dubletreihen in der gegebenen Reihenfolge mit A, B, C. In jeder dieser Reihen nehmen, von langen zu kurzen Wellen gehend, die Abstände zwischen den einzelnen Paaren stetig ab, während die Linien in jedem Dublet einen konstanten Abstand beizubehalten scheinen. In Wirklichkeit ist dies, wie die Berechnung zeigt, nicht der Fall; die Entfernung zwischen den Linien eines Paares nimmt vielmehr nach einem unbekannten Gesetze zu, und zwar im allgemeinen um so stärker, je näher das Dublet der Kante kommt. Diese Zunahme beträgt mehr als 1 A.E.

Die Photographie am großen Gitter enthält natürlich nur die stärksten Linien der Bande α. Man zählt daher auf 200 A.E. im ganzen ca. 140 Linien, so daß die Platte mehr den Eindruck eines Linien- als eines Bandenspektrums macht, um so mehr, als von einer schön definierten Kante nicht die Rede ist. Den Anfang der Bande bildet eine mittelstarke Linie bei 3063,860, der noch eine schwache bei 3063,071 vorgelagert ist. Hieran schließen sich mehrere, immer schwächer werdende Linien an, bis bei 3080,072 erst die starken Linien folgen. Es ist hier für eine spätere Bemerkung zu beachten, daß ein stetiger Übergang von schwachen zu starken Linien nicht statthat. Bei 3089,875 und 3089,978 sind zwei auffallend starke Linien zu verzeichnen, welche bei allen unscharfen Photographien, ineinander verschwommen, eine einzige starke Linie bilden. Am Schlusse treten auch in diesem Falle die bekannten Dublets auf.

Von der Platte und dem Film[1]) wurden je fünf voneinander unabhängige Doppelmessungen durchgeführt. Beim Film wurde dabei eine besonders starke Vergrößerung angewandt. Bezüglich der Teilmaschine und der zur Bestimmung der Wellenlängen benutzten Methode verweise ich auf Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I. § 567 und § 630. 1900. Den Berechnungen sind die von Herrn Prof. Kayser in demselben Band dieses Handbuches (§ 631) gegebenen Messungen des Eisenspektrums zugrunde gelegt.

1) Am großen Gitter wurde nämlich auf Schleussners Gelatine-Emulsionsplatten, am kleinen auf Films photographiert.

Ein vollständiges Verzeichnis der Wellenlängen der Bande α findet sich am Schlusse der Arbeit. Die mittleren Fehler der Werte, die bei der Platte und beim Film gemessen sind, betragen höchstens 0,005 bezw. 0,03 A.E. In den Schwingungszahlen würden diesen Fehlern dieselben Größen entsprechen.

IV. Wie schon bemerkt, beziehen sich meine Untersuchungen bezüglich der Struktur der Bande α ihrem ganzen Umfange nach auf eine Prüfung der Deslandresschen Gesetze, und es seien dieselben hier zunächst nach Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. II. § 387 und § 388. 1902 angeführt:

1. Die Schwingungszahlen der einander folgenden Linien einer Serie bilden eine arithmetische Reihe.

2. Von jeder Kante gehen mehrere solche Serien aus, die einander gleich sind.

3. Die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums können ebenso in eine Anzahl von arithmetischen Serien aufgelöst werden. Jede dieser Serien nimmt aus jeder Bandengruppe eine Kante auf. Die verschiedenen Serien sind identisch.

Der Inhalt des 1. Gesetzes wird, wenn a die Schwingungszahl der Kante, b eine konstante Größe und m die Ordnungszahl bedeutet, dargestellt durch die Formel:

$$\frac{1}{\lambda} = a + b\,m^2,$$

d. h. die zweiten Differenzen sind konstant. Durch drei gegebene Schwingungszahlen sind die unbekannten Größen a, b, m bestimmt.

Zu der Aufsuchung von Serien sei bemerkt, daß diese Arbeit bedeutend erleichtert wurde durch die geringe Anzahl von Linien, die bei der Platte gemessen wurden. Dieselben häufen sich an keiner Stelle zu einem solchen Liniengewirr an, daß man bezüglich der Wahl der Linien, die sich zu einer Serie zusammensetzen, irgend welchen Zweifel hegen könnte. Die Kanten, soweit sie sich als solche bestimmen ließen, sind in allen Fällen genau gegeben und nicht etwa, was sich bei einer gleichen Untersuchung in den meisten Bandenspektren als ein großer Mangel herausgestellt hat, wegen einer zu ungenügenden Auflösung der Bande gegen die Kante hin völlig unbestimmt.

Versuchen wir nun die Bande α in Serien aufzulösen. Es liegt auf der Hand (vergl. Fig. 1, welche den Schluß von α darstellt), jede Dubletreihe als zwei identische Serien aufzufassen. Ich führe eine solche Serie selbst nicht an, sondern will nur die dritte Diffe-

renz einer Serie geben, welche der Dubletreihe C entnommen ist, indem ich aus jedem Dublet die nach Rot hin gelegene Linie wählte:

0,12, — 0,15, 0,18, — 0,02, 0,01, — 0,04, 0,12, — 0,11, 0,065, 0,066, — 0,017, 0,016, 0,018, 0,002, 0,005, 0,006, 0,006, 0,031, — 0,039, 0,036, — 0,025, 0,025, — 0,022, 0,017, — 0,038, 0,012, — 0,045, 0,016, 0,012.

Diese Zahlen zeigen aufs deutlichste, daß von einer Gültigkeit des ersten Deslandresschen Gesetzes nicht die Rede sein kann, denn dieses verlangt ja, daß die dritte Differenz gleich Null ist, und weiterhin liegen die Abweichungen von diesem Werte außerhalb der Fehlergrenze. Daß an einigen Stellen obiger Zahlenreihe abwechselnd fast gleiche Werte positiv und negativ auftreten, veranlaßt

B_1 B_2 B_3 B_4 B_1 B_2 B_3 B_4 C_1

R V

A_1 A_2 A_3 A_4 A_1 A_2 A_3 A_4 A_1 A_2 A_3 A_4

Fig. 1.

uns, diese Serie wiederum in zwei Serien zu teilen, dadurch, daß wir bei ihrer Bildung immer eine Zahl, d. h. in der Reihe C stets ein Dublet, überschlagen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind nun die folgenden zwölf Serien aufgestellt. Ihre Bezeichnung A_1, A_2, A_3, A_4, B_1 ... ist wohl ohne weiteres verständlich, wenn man beachtet, daß jede der drei Dubletreihen A, B, C sich in vier Serien ordnen läßt. Man vergleiche auch Fig. 1, wo bei jeder Linie die Serie, welcher sie angehört, vermerkt ist. Danach bilden je zwei entsprechende Linien von A_1 und A_2, A_3 und A_4, B_1 und B_2 etc. ein Dublet. In jeder Zahlenreihe sind die Werte des Films von den genaueren der Platte durch einen Strich getrennt.

Serie A_1.

$\frac{1}{\lambda}$	1. Diff.	2. Diff.	3. Diff.
2959,38			
87,28	27,90		
3013,44	26,16	1,74	
37,86	24,42	1,74	0,00
60,711	22,85	1,57	17
82,150	21,439	1,41	16
3102,212	20,062	1,377	03
20,986	18,774	1,288	089
38,511	17,525	1,249	039
54,824	16,313	1,212	037
69,925	15,101	1,212	000
83,842	13,917	1,184	028
96,514	12,672	1,245	—,061
3207,886	11,372	1,300	—,055
17,837	9,951	1,421	—,121
26,279	8,442	1,509	—,088

Aus den dritten Differenzen ist sofort ersichtlich, daß das erste Gesetz die Struktur der Serie nicht wiedergibt, da jene Größen auf keinen Fall Messungsfehlern zuzuschreiben sind. In besonders schöner Weise tritt dies bei einer graphischen Darstellung der zweiten Differenzen hervor, wie solche in Fig. 2 ausgeführt ist. Deslandres zufolge müßte sich eine gerade Linie herausstellen; man findet jedoch, daß diese Werte ungefähr eine Parabel bestimmen: doch läßt sich aus den wenigen Zahlen kein sicherer Schluß über die Gestalt der Kurve ziehen.

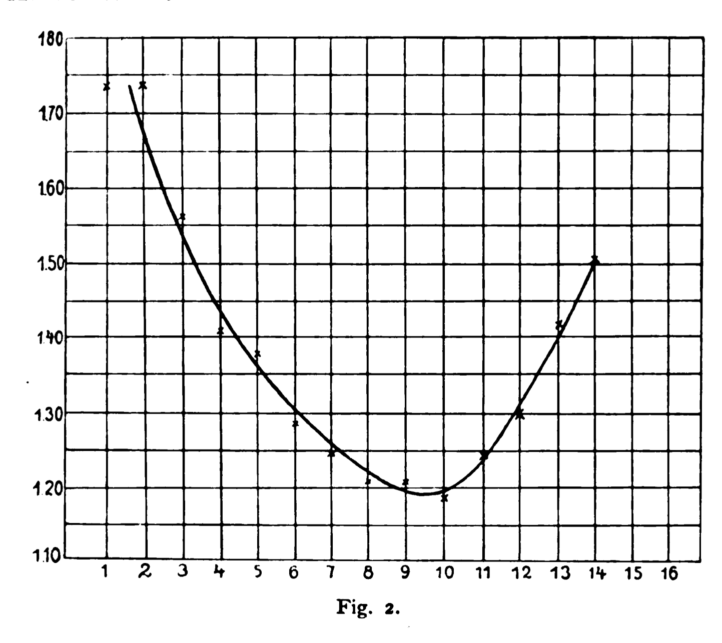


Fig. 2.

Die Kante konnte ich nicht ermitteln. Berechnet man sie z. B. aus der Schwingungszahl 3138,511 und der zweiten Differenz 1,212, so erhält man einen Wert, nämlich 3257,287, welcher ihr unmöglich zukommen kann; denn diese Linie fällt in den Bereich der ersten schwächsten Linien der Bande, und es ist nun, da für die gegebenen Linien der Serie die Intensität durchaus in regelmäßiger Weise zunimmt, nicht anzunehmen, daß plötzlich die Intensität der noch bis zur Kante restierenden Linien so mächtig abfällt; ein allmählicher Übergang von starken zu schwachen Linien war bekanntlich an dieser Stelle nicht zu konstatieren.

Das Gleiche läßt sich nun für die drei anderen Serien der Dubletreihe A aussagen. Es wäre nur darauf hinzuweisen, daß die

Kurve, die sich aus den zweiten Differenzen von A_3 darstellen läßt, der vorerwähnten ähnlich verläuft, während diejenigen, die durch A_2 und A_4 bestimmt sind, sich mehr einer geraden Linie nähern. Ich führe von diesen drei Serien nur die Schwingungszahlen (*n*) und die zweiten Differenzen (*Δ*) an:

Serie A_2.

n	*Δ*
2961,95	
89,90	1,79
3016,06	1,69
40,53	1,58
63,416	1,40
84,905	1,346
3105,048	1,248
23,943	1,244
41,593	1,156
58,089	1,124
73,460	1,085
87,746	1,079
3200,953	1,090
13,070	

Serie A_3.

n	*Δ*
2973,54	
3000,60	1,83
25,83	1,59
49,47	1,52
71,590	1,37
92,342	1,325
3111,769	1,285
29,911	1,236
46,817	1,199
62,524	1,197
77,034	1,212
90,332	1,245
3202,385	1,295
13,142	

Serie A_4.

n	*Δ*
2976,25	
3003,19	1,65
28,48	1,62
52,147	1,49
74,327	1,366
95,141	1,299
3114,656	1,259
32,912	1,191
49,977	1,125
65,916	1,134
80,723	1,058
94,471	1,044
3207,175	0,998
18,881	0,874
29,713	

Ich schließe unmittelbar die vier Serien der Dubletreihe B an:

Serie B_1.

n	*Δ*
2985,26	
3008,83	1,63
30,77	1,57
51,14	1,41
70,10	1,38
87,68	1,34
3103,92	1,38
18,78	1,64
32,00	

Serie B_2.

n	*Δ*
2987,63	
3011,50	1,77
33,60	1,65
54,05	1,36
73,14	1,33
90,90	1,34
3107,32	1,53
22,21	1,76
35,337	2,10
46,37	

Serie B_3.

n	*Δ*
2997,30	
3020,00	1,56
41,14	1,57
60,711	1,19
79,09	1,54
95,93	1,24
3111,53	1,38
25,75	1,73
38,24	

Serie B_4.

n	*Δ*
3000,06	
22,78	1,52
43,98	1,38
63,80	1,47
82,150	1,26
99,24	1,25
3115,08	1,24
29,68	1,39
42,894	1,53
54,569	1,87
64,37	2,03
72,156	

Es war mir unmöglich, diese Serien in irgend einer Weise weiter auszubauen. Fernerhin stehen sie den zuerst besprochenen Serien an Intensität nach; dies erhellt schon aus dem Umstande, daß sie ausschließlich aus den Werten des Films zusammengesetzt sind. Übrigens erkennt man auch hier, daß eine Gesetzmäßigkeit nach dem ersten Deslandresschen Gesetze nicht vorherrscht.

Die folgenden Serien der Reihe C erinnern wieder an die Serien A_1, A_2, ...:

Serie C_1.		Serie C_2.		Serie C_3.		Serie C_4.	
n	*Δ*	*n*	*Δ*	*n*	*Δ*	*n*	*Δ*
3027,55		3056,74		3041,45		3043,59	
54,69	2,43	81,50	2,34	67,39	2,43	69,45	2,36
79,40	2,24	3103,92	1,96	90,90	2,09	92,97	2,08
3101,87	2,13	24.38	1,95	12,32	2,08	3114,40	1,95
22,21	1,89	42,894	1,80	31,660	1,83	33,880	1,90
40,657	1,84	59,601	1,694	49,169	1,759	51,460	1,728
57,262	1,711	74,614	1,578	64,918	1,678	67,312	1,635
72,156	1,624	88,049	1,546	78,991	1,597	81,529	1,566
85,426	1,579	99,938	1,447	91,466	1,556	94,180	1,492
97,117	1,507	3210,380	1,394	3202,385	1,478	3205,339	1,418
3207,301	1,489	19,428	1,332	11,826	1,481	15,080	1,373
15,996	1,470	27,144	1,250	19.786	1,467	23,448	1,286
23,220	1,469	33,610	1,180	26,279	1,495	30.530	1,235
28,977	1,542	38,896	1,023	31,277	1,601	36,377	1,067
33,191	1,673	43,159		34,674	1,802	41,157	0,947
35,732	1,896			36,269		41,989	
36,377							

Dasselbe, was bereits für A_1, A_2, .. gesagt wurde, folgt auch für die vorstehenden Serien: Analog A_1 und A_3 findet sich in den zweiten Differenzen bei C_1 und C_3 zunächst eine Abnahme und dann eine Zunahme; bei C_2 und C_4 nehmen die Größen, wie bei A_2 und A_4, nur ganz unregelmäßig ab. Vor allen Serien zeichnen sich nun C_1 und C_3 dadurch aus, daß sie mit ihrer Kante gegeben sind; diese Kanten, zugleich die stärksten Linien in der Bande, sind nur um 0,1 A.E. voneinander entfernt.

Die übrigen zahlreichen Linien ebenfalls in Dubletreihen oder Serien zu ordnen, ist mir nicht gelungen. Es scheint, daß dieselben ganz anderen Gesetzen unterworfen sind.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen seien nochmals kurz zusammengefaßt; dabei möge von den Serien der Reihe B abgesehen werden, da sie keinen genügenden Aufschluß liefern.

Für alle gefundenen Serien der Wasserbande α gilt, daß sie dem ersten Deslandresschen Gesetze nicht genügen; vielmehr variieren die zweiten Differenzen nach einem unbekannten Gesetze, und zwar sind zwei Arten von Serien zu unterscheiden: bei einigen Serien nimmt gegen die Kante hin die zweite Differenz zunächst ab und darauf, aber in stärkerem Maße, wieder zu, bei den anderen hingegen ist nur eine Abnahme zu verzeichnen. Es ist nun bemerkenswert, daß in jedem Dublet eine Linie einer Serie erster Art,

die andere dagegen einer Serie zweiter Art angehört. Von allen Serien, nur zwei ausgenommen, sind die Kanten nicht bestimmbar. Alles dies spricht zweifellos dafür, daß die wirkliche Struktur der Bande durch viel kompliziertere Gesetze gegeben ist.

Mit der Ungültigkeit des ersten Gesetzes von Deslandres verliert auch sein zweites Identitätsgesetz jede Berechtigung für das Wasserdampfspektrum. Es besagt nämlich, daß alle Serien, die von einer Kante ausgehen, identisch sind, d. h. eine gleiche konstante zweite Differenz aufweisen, wovon in unserm Falle nicht zu reden ist. Inwiefern die gefundenen Serien miteinander zusammenhängen, ließ sich in Ermangelung irgend eines Gesetzes nicht nachweisen. Bezüglich des dritten Gesetzes wurde eine nähere Prüfung nicht angestellt, da keine genauen Messungen in den anderen Banden vorlagen.

V. Im folgenden führe ich das vollständige Verzeichnis der Wellenlängen (λ) an, die in der Bande α gemessen sind, nebst den zugehörigen Schwingungszahlen (n). Die Werte sind auf drei, bezw. zwei Stellen abgekürzt, je nachdem sie der Platte oder dem Film entnommen sind. Die Zahlen zu beiden Seiten der Wellenlängen geben die Intensitäten, und zwar beziehen sich dieselben links auf die Platte (I_p) und rechts auf den Film (I_f). Sie sind gezählt von 1—4 : 1 = stark, 4 = sehr schwach; ferner zeigt 1 + eine auffallend starke Linie, *d* eine breite, höchstwahrscheinlich eine Doppellinie an. Die Intensitätsangaben beruhen nur auf rohen Schätzungen und sind daher hauptsächlich mit den benachbarten Linien in Vergleich zu ziehen.

I_p	λ	I_f	n
3	3063,701	1	3264,026
1	3,860	1	3,857
2	4,344	1	3,341
2	5,076	1	2,562
3	5,210	1	2,419
	6,08	1	1,49
	6,38	2	1,17
1	7,370	1	0,122
	7,80	1	3259,67
3	8,055	1	9,394
	8,38	2	9,05
2	8,733	1	8,674
2	8,829	1	8,572
2	9,296	1	8,076
3	9,798	1	7,543
	3070,03	1	7,30
	0,45	1	6,85

I_p	λ	I_f	n
3	3070,593	1	3256,700
4	1,283	1	5,968
	2,21	1	4,99
2	2,332	} *d* 1	4,856
3	2,445		4,737
4	3,167	1	3,972
2	4,504	1	2,557
3	5,258	1	1,760
4	5,475	1	1,530
4	7,164	1	3249,745
	8,17	2	8,68
3	8,574	1	8,257
1	3080,072	1 +	6,677
	0,36	1	6,37
1	1,404	2	5,274
1 +	1,674	} *d* 1 +	4,989
2	1,776		4,882

I_p	λ	I_f	n
3	3082,192	2	3244,444
1	3,413	1	3,159
	4,14	2	2,50
3	5,018	2	1,472
1	5,318	1	1,157
3	6,359	1	0,064
1	6,511	1	3239,904
1	7,472	1	8,896
3	9.132	2	7,155
1+	9,875	1	6,377
1+	9,978	1	6,269
1	3090,491	d 1	5,732
3	0,587		5,631
3	0,978	2	5.222
1	1,325	1	4,859
1	1,502	1	4,674
1	2,519	1	3,610
1	2,920	1	3,191
	3,79	1	2,28
1	4,752	1	1,277
1	5,467	1	0,530
1	6,250	1	3229,713
2	6,470	1	9,484
1	6,956	1	8,977
1	8,715	1	7,144
1	9,546	1	6,279
2	9,711	1	6,107
1	3101,356	1	4,396
	1,74	2	4,00
1	2,268	1	3,448
1	2,487	1	3,220
3	3,381	d 1	2,292
1	3,464		2,206
3	4,470	2	1,162
1	5,796	1	3219,786
1	6,142	1	9,428
1+	6,670	1	8,881
3	7,584	d 1	7,933
1	7,678		7,837
	7,94	2	7,57
1	9,457	1	5,996
1	3110,342	1	5,080
	0,66	2	4,75
1+	2,218	d 1+	3,142
1	2,288		3,070
	3,17	3	2,14
1	3,494	1	1,826
1	4,896	1	0,380
1	7,318	1	3207,886
1	7,886	d 1	7,301
1	8,009		7,175
1	9,795	1	5,339
	3120,70	2	4,42
	1,88	2	3,20
	2,03	2	3,04
	2,36	2	2,71
1+	2,673	1	2,385

I_p	λ	I_f	n
	3123,09	2	3201,96
	3,60	2	1,44
1	4,070	1	0 953
	4,71	3	0.30
1	5,062	1	3199,938
	5,40	2	9,59
	6,54	2	8,42
	6,80	1	8,16
	7,19	3	7,76
	7,52	3	7,42
1	7,818	1	7,117
	8,17	3	6,75
1	8,408	1	6,514
	8,63	2	6,29
	8,89	3	6,02
	9,68	2	5,21
	3130,05	3	4,84
1	0,409	1	4,471
1	0,694	1	4,180
	1,61	2	3,25
	2,30	3	2,54
	2,68	3	2,16
1	3,356	1	1,466
	4.12	3	0,69
1	4,470	1	0,332
	4,69	2	0,11
	6,33	2	3188,44
1	6,716	1	8,049
1	7,013	1	7,746
	7,99	d 1	6,75
	8,65	3	6,08
	8,72	4	6,01
1	9,298	1	5,426
	9,92	2	4,79
1	3140,859	1	3,842
	1,31	2	3,39
	2,03	1	2.66
	2,28	3	2,40
	2,70	2	1,98
1	3,143	1	1,529
2	3,939	1	0,723
	4,42	1	0,24
	5,34	4	3179,31
1	5,652	1	8,991
	6,69	1	7,94
3	7,078	2	7.551
	7,34	2	7,29
1	7,590	1	7.034
	7,98	4	6,63
	8,59	1	6,02
d 1	9,989	d 1	4,614
4	3150,192		4,410
	0,46	3	4,14
	0,61	4	3,99
1	1,135	1	3,460
3	2.269	1	2,318
1	2,430	1	2.156

I_p	λ	I_f	n
	3153,08	3	3171,50
	3,33	2	1,25
1	4,649	1	3169,925
	6,36	1	8,21
	6,95	2	7,61
1	7,251	1	7,312
	7.65	2	6,91
	7,80	2	6,76
2	8,643	1	5,916
1	9,639	1	4,918
	3160,18	2	4,37
1	0,964	1	3,592
	1,75	4	2,80
1	2,031	1	2,524
	2,71	4	1,85
3	3,353	1	1,203
	4,51	*d* 2	0,04
3	4,691	2	3159,866
1	4,957	1	9,601
	5,25	2	9,31
1	6,472	1	8,089
1	7,301	1	7,262
	8,75	1	5,82
	9,12	1	5 44
3	9,306	1	5,265
1	9,749	1	4,824
3	3170,005	1	4,569
1	3,132	1	1,460
3	3,323	2	1,271
	3,96	3	0,64
3	4,500	} 1	0,102
1	4,626		3149,977
	5,11	2	9,50
2	5,441	1	9,169
	7,45	3	7,18
1	7,814	1	6,817
	8,26	2	6,37
	3180,10	1	4,56
	0,59	1	4,07
	1,48	2	3,19
2	1,781	1	2,894
3	3,098	1	1,593
	3,66	2	1,04
2	4,047	1	0,657
	4,85	3	3139,87
	5.35	3	9,37
	5,78	4	8,95
2	6,224	1	8,511
	6,50	2	8,24
	7,11	3	7,64
	8,21	1	6,55
3	9,450	1	5,337
	9,74	3	5,06
	3190,28	3	4,52
	0,48	3	4,32
2	0,933	1	3,880
	1,21	4	3,61

I_p	λ	I_f	n
	3191,35	4	3133,47
	1,55	3	3.27
2	1,918	1	2,912
	2,21	4	2,63
	2,46	2	2,38
	2,85	2	2,00
3	3,195	1	1,660
	3,40	4	1,46
	3,97	4	0,90
	4,47	4	0,40
2	4,979	1	3129,911
	5,21	2	9,68
	5,66	2	9,25
	5,94	3	8,97
	6,26	4	8,66
	7,71	2	7,23
	9,23	1	5,75
	9,62	1	5,37
	3200,64	1	4,38
2	1,083	1	3,943
	1,65	2	3.39
	2,42	1	2,64
	2,85	1	2,21
2	4,116	1 +	0,986
	5,28	4	3119,86
	6,38	2	8,78
	6,71	3	8,46
	6,92	2	8,25
	8,69	2	6,54
	8,86	3	6,37
	9,07	2	6,17
	9,58	1	5,67
	3210,19	2	5,08
2	0,627	1 +	4,656
	0,89	1	4,40
	2,17	4	3,16
	2,72	3	2,63
	3,04	1	2,32
2	3,606	1	1,769
	3,85	2	1,53
	4,12	3	1,27
	4,62	2	0,79
	4,92	3	0,50
	5,14	2	0,28
	6,33	4	3109,13
	6,65	3	8,82
	7,24	2	8,26
	7,99	3	7,53
	8,21	1	7,32
	9,59	2	5,99
3	3220,262	1	5,048
	0,78	2	4,84
	1,27	2	4,37
	1,73	1	3,92
	2,16	2	3,51
	2,90	2	2,80
	3,09	4	2,62

I_p	λ	I_f	n
2	3223,506	1+	3102,212
	3,86	1	1,87
	5,04	3	0,74
	5,36	2	0,43
	6,60	1	3099,24
	9,27	3	6,67
	3230,05	2	5,93
3	0,871	1	5,141
	1,37	3	4,67
	1,64	2	4,40
	3,13	2	2,97
	3,39	3	2,73
3	3,795	1	2,342
	4,13	2	2,02
	5,30	1	0,90
	7,05	2	3089,23
	7,71	2	8,60
	8,06	4	8,27
	8,26	4	8,08
	8,68	1	7,68
	9,00	4	7,37
	9,28	4	7,11
	3240,90	3	5,56
3	1,591	1	4,905
	2,96	2	3,61
	3,33	2	3,25
	4,03	3	2,58
3	4,488	1	2,150
	5,17	2	1,50
	7,37	1	3079,40
	7,71	1	9,09
	9,29	2	7,59
	3250,77	3	6,20
	1,49	2	5,51
3	2,744	1	4,327
	3,11	3	3,98
	4,00	1	3,14
3	5,643	1	1,590
	6,03	3	1,22
	7,22	1	0,10
	7,53	4	3069,81
	7,91	2	9,45
	8,92	2	8,50
	3260,10	2	7,39
	3,28	3	4,40

I_p	λ	I_f	n
	3263,58	4	3064,12
	3,93	1	3,80
3	4,330	1+	3,416
	6,82	2	1,08
3	7,215	1+	0,711
	3270,86	3	3057,30
	1,46	3	6,74
	3,65	2	4,69
	4,34	2	4,05
	4,98	4	3,45
3	6,382	1+	2,147
	7,46	1	1,14
	9,01	4	3049,70
	9,26	1	9,47
	3285,17	1	3,98
	5,59	4	3,59
	7,57	4	1,76
	7,91	3	1,45
	8,24	1	1,14
	8,90	2	0,53
	3291,79	1+	3037,86
	6,41	1	3,60
	9,49	1	0,77
	3301,99	1+	3028,48
	3,00	4	7,55
	4,88	1+	5,83
	8,21	1	2,78
	3311,26	1	0,00
	5,59	1	3016,06
	8,47	1+	3,44
	3320,60	4	1,50
	3,55	3	3008,83
	9,79	1	3,19
	3332,67	1+	0,60
	3,27	4	0,06
	6,33	3	2997,30
	3344,59	1	2989,90
	7,14	4	7,63
	7,52	1+	7,28
	9,79	4	5,26
	3359,93	3	2976,25
	62,99	3	3,54
	76,15	4	2961,95
	79,08	4	2959,38

Die vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Bonner Universität ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung und das stets bezeugte Wohlwollen auszusprechen. Auch den Herren Privatdozenten Dr. Hagenbach und Dr. Konen bin ich für die mir freundlichst gewährte Hilfe zu vielem Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 20. März 1904.)

Über die Veränderung des kristallisierten Natriumsulfits an der Luft.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Auf Grund der raschen Verwitterung, die eintritt, wenn man das kristallisierte Natriumsulfit unter gewissen Bedingungen der Luft aussetzt einerseits, und der Vermehrung des Gehaltes dieses Produktes an Sulfat anderseits, hat sich eine große Zahl von Autoren veranlaßt gesehen, auf seine rasche Oxydation an der Luft zu schließen.

Namias[1]) hat die geringe Standhaftigkeit der Zusammensetzung des kristallisierten Natriumsulfits zurückgeführt auf seine Neigung, an der Luft ein wenig Kristallwasser zu verlieren, wodurch es reicher an eigentlichem Sulfit wird. Er hat gleichfalls gezeigt, daß bei dem Entwässern des kristallisierten Sulfits durch Erhitzen man wasserfreies Sulfit erhält, das zum Teil in Sulfat verwandelt ist, wenn man die Operation an der Luft vornimmt. Derselbe Autor hat letzthin gezeigt, daß das kristallisierte Sulfit, in verkorkten Flaschen aufbewahrt, sich nicht wesentlich verändert, besonders wenn man die Luft in der Flasche durch Leuchtgas verdrängt.[2])

Gegenüber diesen verschiedenen Meinungen haben wir die Ursachen, die die Oxydation des kristallisierten Natriumsulfits begünstigen, in genauer Form zu bestimmen gesucht, um die zu ergreifenden Vorsichtsmaßregeln festzustellen, die geeignet sind, diese Oxydation zu verhindern. Unsere Versuche sind unter Bedingungen gemacht, die mit denen vergleichbar sind, die wir in unserer vorangegangenen Studie über die Veränderung des wasserfreien Natriumsulfits an der Luft beschrieben haben. Wir haben einerseits die Veränderung des Produktes im festen Zustande geprüft und anderseits in seinen wässerigen Lösungen.

1. Kristallisiertes Natriumsulfit im festen Zustande.

Wir haben eine dünne Lage verschiedener Portionen von demselben Muster von kristallisiertem Natriumsulfit unter verschiedenen Bedingungen der Luft ausgesetzt.

Ein Teil wurde einer verhältnismäßig trocknen Luft bei 15° ausgesetzt, ein anderer einer sehr feuchten bei 15°, ein dritter wurde bei 45° und ein vierter bei 100° aufbewahrt. Am Schluß dieser Versuche wurde jede Portion mittels Jodlösung titriert, wie wir es für das wasserfreie Sulfit angegeben haben, ferner zeigte eine täglich wiederholte Titrierung die Menge des in Lösung verbleibenden Sulfits. In der folgenden Tabelle haben wir die Ergebnisse dieser Titrierungen angeführt, ausgedrückt in Kubikzentimetern halbzehntel normaler Jodlösung, entsprechend 10 ccm der 2%igen Lösung des kristallisierten Sulfits.

1) Namias, Chimie Photogr. p. 274. (C. Naud, Paris.)

2) Bulletin de la Société suisse de Photographie. Décembre 1903.



Datum der Titrierung	Krist. Sulfit an trockener Luft bei 15°	Krist. Sulfit an sehr feuchter Luft bei 15°	Krist. Sulfit bei 45° erhalten	Krist. Sulfit bei 100° erhalten
21. Dezember	ccm Jodlösung	ccm Jodlösung	ccm Jodlösung	ccm Jodlösung
(Anfangstitrierung)	26,1	26,1	26,1	26,1
24. Dezember	28,2	28,1	58,2	57,4
27. „	29,3	28,4	58,2	58,1
30. „	30	28,8	58,2	58,1
3. Januar	30,1	28,8	58,1	58,1
6. „	30,3	28,7	58,1	58,1
9. „	30,4	28,7	—	—
12. „	30,9	28,7	—	—
15. „	31,6	28,7	—	—
18. „	34	28,5	—	—
21. „	36,3	28,7	—	—
24. „	39,5	28,7	—	—
27. „	41,4	28,8	—	—

Die vorstehenden Zahlen scheinen zu zeigen, daß das kristallisierte Natriumsulfit an trockener Luft nach und nach Wasser verliert, ohne sich erheblich zu oxydieren (sein kristallinisches Ansehen verschwindet nach und nach, und nachdem es an der Oberfläche verwittert ist, zerfällt es zu Pulver).

Es ist unmöglich, aus der Titrierung der schwefligen Säure den Gehalt an Schwefelsäure abzuleiten, aber eine Bestimmung der Schwefelsäure, ausgeführt bei dem Anfangsprodukt und bei demselben Produkt, nachdem es 37 Tage an trockener Luft gelegen hat (vom 21. Dezember bis zum 28. Januar), gibt Gewichte von Baryumsulfat, die sich zueinander verhalten genau wie die bei der Titrierung gewonnenen Zahlen 26 und 41,4. Die Menge der Schwefelsäure, die in dem Anfangsprodukt gefunden wurde, entspricht 1 $^0/_0$ H_2SO_4 auf 100 g kristallisierten Sulfits.

In sehr feuchter Luft trat anfangs eine nur sehr schwache Anreicherung statt, dann blieb der Gehalt an schwefliger Säure genau konstant. Man könnte annehmen, daß in diesem Falle die Entwässerung sehr langsam erfolgt, aber von einer Oxydation begleitet ist; der Gehalt an Schwefelsäure vermehrt sich indessen nicht bedeutend. Obgleich das Aussehen der kaum verwitterten Kristalle zu zeigen scheint, daß die Entwässerung in wenig bemerkenswerter Weise vor sich geht und daß es nicht nötig ist, eine Oxydation anzunehmen, um die Konstanz des Gehaltes an schwefliger Säure zu erklären, haben wir doch Bestimmungen der Schwefelsäure gemacht. Die Gewichte des erhaltenen Baryumsulfats aus dem ursprünglichen kristallisierten Sulfit und demselben nach seiner Aufbewahrung an sehr feuchter Luft verhalten sich zueinander genau wie die Zahlen 26,1 zu 28,8, die bei den Bestimmungen mit Jodlösung gefunden waren, was beweist, daß keine Oxydation stattgefunden hat. Endlich reichert sich das kristallisierte Natriumsulfit sowohl bei 45° als bei 100° sehr schnell mit schwefliger Säure an, indem es sich entwässert. Die am Schlusse gefundene Zahl

ist mehrmals doppelt so groß als die Anfangszahl, was zu beweisen scheint, daß das kristallisierte Sulfit eine gewisse von dem Kristallwasser unabhängige Menge Konstitutionswasser enthält.[1])

Der Einfluß der Alkalität oder Acidität des kristallisierten Sulfits und seine Veränderung an der Luft.

Da die kristallisierten Sulfite des Handels mehr oder weniger ausgesprochene alkalische Reaktion haben, je nachdem sie in Gegenwart eines geringen Überschusses von alkalischem Karbonat oder Bisulfit kristallisiert sind, haben wir den Einfluß dieser mehr oder weniger starken Alkalität auf die Veränderlichkeit des kristallisierten Sulfits geprüft. Zu diesem Zwecke haben wir zwei bestimmte Präparate hergestellt; das eine kristallisiert aus einer stark alkalisch reagierenden Lösung und das andere aus einer durch Bisulfit stark angesäuerten Lösung. Die erste Lösung enthielt 2 kg kristallisiertes Sulfit, 2 l Wasser und 100 g Natriumkarbonat, in der zweiten wurde das Natriumkarbonat durch 200 g des Natriumbisulfits des Handels (saurer Sulfitlauge) ersetzt.

Ein Sulfit, das aus einer auf Phenolphtaleïn sehr sauer reagierenden Lösung kristallisiert war, zeigte nach dem Abtrocknen trotzdem eine schwach alkalische Reaktion auf dasselbe Reagens, woraus wohl hervorgeht, daß die alkalische Reaktion dem Sulfit eigentümlich ist und nicht zurückzuführen ist auf eine Verunreinigung mit überschüssigem Alkali.

Das bei Gegenwart eines Überschusses von Natriumkarbonat kristallisierte Präparat färbt das Phenolphtaleïn in einem viel tieferen Rot als das aus saurer Lösung erhaltene. Vier Proben von jedem dieser Sulfite werden an der Luft unter denselben Bedingungen ausgebreitet wie oben für das normale kristallisierte Sulfit ausgegeben wurde. Die Resultate der Titrierungen, ausgedrückt in Kubikzentimetern halbzehntel normaler Jodlösung auf 10 ccm Sulfitlösung von 2 $^0/_0$, sind in folgenden Tabellen (S. 147) verzeichnet.

Die Zahlen der Tabellen sind in jedem Falle ergänzt worden durch eine Bestimmung der Schwefelsäure, die in dem Sulfit beim Anfange und beim Ende jedes Versuches gemacht wurde. Bei allen diesen Bestimmungen, mit Ausnahme im Falle des Sulfits, das aus saurer Lösung kristallisiert und trockner Luft ausgesetzt war, wurde gefunden, daß die Menge der Schwefelsäure genau proportional war dem Gehalte am Sulfit, was zu beweisen scheint, daß in den anderen Fällen keine merkliche Oxydation die Entwässerung begleitet hat, selbst in dem Falle der Einwirkung sehr feuchter Luft. Die so gewonnenen Resultate zeigen indessen, daß in den meisten Fällen der einzige Prozeß, der sich abzuspielen scheint, eine Entwässerung ist. Der Wasserverlust ist unbedeutend, wenn man in sehr feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet,

1) Das Verhältnis zwischen den Gewichten der Schwefelsäure, die in dem ursprünglichen und dem Sulfit gefunden wurden, das drei Tage bei 100^0 erhalten war, ist genau dasselbe als das der Zahlen 26,1 und 58,2, die bei Titrierung mit Jodlösung gefunden wurden.



Natriumsulfit, kristallisiert aus alkalischer Lösung.

Datum der Titrierung	Ausgesetzt trockener Luft 15°	Ausgesetzt sehr feuchter Luft 15°	Erhalten auf 45°	Erhalten auf 100°
30. Dezember (Anfangstitrierung)	26,1	26,1	26,1	26,1
31. Dezember	26,4	26,1	54,4	56,2
3. Januar	27,3	26,3	54,3	56,2
6. „	28,2	27,2	56	56,1
9. „	29,5	27,3	56	56,1
12. „	31,5	27,4	—	—
15. „	33,7	27,3	—	—
18. „	35,9	27,4	—	—
21. „	39,1	27,3	—	—
24. „	43,4	27,3	—	—
27. „	46,5	27,4	—	—
6. Februar	50,6	27,6	—	—

Natriumsulfit, kristallisiert aus saurer Lösung.

Datum der Titrierung	Ausgeselzt trockener Luft 15°	Ausgesetzt sehr feuchter Luft 15°	Erhalten auf 45°	Erhalten auf 100°
30. Dezember (Anfangstitrierung)	27,5	27,5	27,5	27,5
31. Dezember	28,1	27,6	56	56,1
3. Januar	29,3	27,9	56,1	56,1
6. „	30	28	56,1	56,1
9. „	30,9	28,1	56	56,1
12. „	32,1	28,1	—	—
15. „	33,6	28,1	—	—
18. „	35,4	28,3	—	—
21. „	36,4	28,3	—	—
24. „	37,7	28,4	—	—
27. „	37,5	28,6	—	—
6. Februar	34,8	28,2	—	—

aber er wird bedeutend, wenn man das Sulfit trockener Luft aussetzt, besonders wenn das Sulfit bei Gegenwart eines Überschusses von Natriumkarbonat kristallisiert war. Die Entwässerung ist sehr rasch bei 45 bis 50° und noch schneller bei 100°, aber von 50° an, beginnt das Sulfit in seinem Kristallwasser zu schmelzen, ehe es sich entwässert.

2. Veränderung der wässerigen Lösungen des kristallisierten Natriumsulfits.

Diese Versuche sind unter denselben Bedingungen angestellt, wie wir sie in unserer vorangegangenen Studie[1]) gemacht haben, indem wir mit halbvollen Flaschen von 2 l Inhalt operierten, die je 1 l Lösung

1) Bull. de la Société française de Photographie 1904; Diese Zeitschr. **II.** 115. 1904.

von folgenden verschiedenen Stärken enthielten: 1 %, 2 %, 6 %, 10 %, 20 %, 40 %. Diese Gehalte sind das doppelte der Gehalte, die wir im Falle des wasserfreien Sulfits verwendeten, sie entsprechen indessen der gleichen Menge Na_2SO_3.

Für jede Verdünnung wurden zwei Flaschen verwendet, die eine verkorkt und die andere offen, aber beide halbgefüllt.

Wir haben dieselben Versuche mit dem kristallisierten Sulfit angestellt, die wir bereits mit dem wasserfreien Sulfit gemacht hatten, weil man gewahrt, daß sich das letztere nur langsam mit dem Wasser zu verbinden scheint, wenn es in den Hydratzustand übergeht. Man kann in der Tat feststellen, daß bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser genau dieselben Gewichte wasserfreies wie kristallisiertes Sulfit löst, obgleich das erstere bei gleichen Gewichten doppelt so viel Na_2SO_3 enthält als das letztere.

Wir haben uns nicht allein darauf beschränkt, die Oxydation der Lösungen des normalen kristallisierten Sulfits an der Luft zu studieren, sondern wir haben auch den Einfluß untersucht, den die Gegenwart eines Überschusses von Bisulfit oder Natriumkarbonat in der Lösung auf diese Oxydation ausübt. Es wurde als unnütz angesehen, diese letzten Versuche mit allen Verdünnungsgraden zu wiederholen, es wurde vielmehr nur mit Lösungen von 2 % Gehalt gearbeitet.

Ein Teil solcher Lösung wurde mit 5 ccm Salzsäure auf den Liter versetzt, um ihn sauer zu machen, ein anderer wurde mit 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat auf den Liter versetzt, um ihm eine stark alkalische Reaktion zu geben; die Lösungen wurden wie die vorigen in halbvolle Flaschen von 2 l Gehalt verteilt, indem der Prozeß in offenen und verschlossenen Flaschen beobachtet wurde.

Die täglichen Titrierungen der Flüssigkeiten, die vergleichbar mit denen sind, die wir für das wasserfreie Sulfit angaben, halten wir für überflüssig hier nochmals aufzuführen.

Wir werden nur die vergleichenden Resultate angeben, die erhalten wurden durch die Titrierung einer Lösung von 2 %, die einerseits mit normalem und kristallisiertem Sulfit hergestellt war, andererseits mit demselben Sulfit unter Zufügung von Säure oder Alkali unter den oben angegebenen Bedingungen.

Nachfolgend die vergleichenden Resultate, die mit diesen Titrierungen erhalten wurden.

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle sind keine absoluten, nur ihre Vergleichung ist interessant, denn sie sind erhalten unter gleichen Bedingungen mit den sechs erwähnten Lösungen. Diese Zahlen wechseln nach den Maßen der Flaschen, der Flüssigkeitsmenge, die sie enthalten, der Oberfläche der Berührung der Flüssigkeit mit der Luft, der Lufttemperatur, der Häufigkeit der Titrierungen etc. Es folgt aus den vorstehenden Zahlen, daß die Lösung des Sulfits von 2 %, die mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt ist (d. h. die etwas Natriumbisulfit enthält), sich an der Luft viel weniger verändert, als dieselbe Lösung ohne Zusatz von Säure oder mit einem kleinen Gehalt von Natrium-

Natur und Gehalt der Lösung	Dauer der Luftberührung	Gewicht des oxydiert. Sulfits für 100 g des Gesamtgewichts des kristallisierten Sulfits	Gewicht des oxydiert. Sulfits in 100 ccm der Lösung nach 6 Tagen
Lösung von 2 % kristallisierten normalen Sulfits.	nach		
Flasche halbvoll offen	6 Tagen 8 Tagen ganz oxydiert	44 %	1,88
Flasche halbvoll verkorkt . . .	6 Tagen 1 Monat ganz oxydiert	36 %	0,72
Lösung von 2 % Sulfit aus saurer Lösung kristall.	nach		
Flasche halbvoll offen	6 Tagen 1 Monat	23 % 66 %	0,46
Flasche halbvoll verkorkt . . .	6 Tagen 1 Monat	19 % 33 %	0,38
Lösung von 2 % Sulfit aus alkalisch. Lösung kristall.	nach		
Flasche halbvoll offen	6 Tagen 12 Tagen ganz oxydiert	82 %	1,64
Flasche halbvoll verkorkt . . .	6 Tagen 20 Tagen ganz oxydiert	55 %	1,10

karbonat.[1]) Die beiden letzteren scheinen sich in offenen Flaschen genau in derselben Weise zu verändern, da die Unterschiede zwischen den Zahlen der Titrierungen wenig bedeutend sind. Gleichwohl scheint die alkalische Lösung in einer gekorkten Flasche veränderlicher zu sein.

Schlußfolgerungen.

1. Das kristallisierte Natriumsulfit im festen Zustande verändert sich leicht an der Luft, und das um so schneller, je höher die Temperatur und je niedriger der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist.

2. Diese Veränderung ist keine Oxydation, sondern eine einfache Entwässerung, und es ist möglich, das kristallisierte Sulfit an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur in einer genügenden Zeit vollständig zu entwässern, ohne daß sich (entgegen der bisherigen Annahme) eine bemerkenswerte Menge Sulfat bildet.

3. Die wässerigen Lösungen des kristallisierten Sulfits verhalten sich an der Luft wie die entsprechenden Lösungen des wasserfreien Sulfits; in verdünnten Lösungen absorbieren sie sehr rasch den Sauerstoff der Luft, während in konzentrierten Lösungen die Absorption sehr langsam ist.

---

1) Wir haben oben gesehen, daß im festen Zustande im Gegensatz dazu das aus saurer Lösung kristallisierte Sulfit sich leichter an der Luft zu oxydieren scheint.

4. Die verdünnten Lösungen von Natriumsulfit, das aus saurer Lösung kristallisiert ist, sind viel weniger veränderlich an der Luft, als die Lösungen von derselben Konzentration, die mit Sulfit hergestellt sind, das aus neutraler oder alkalischer Lösung kristallisiert ist.

Im Hinblick auf die Praxis zeigt diese Studie den Vorteil, den es hat, wenn man bei der Herstellung der Entwickler das wasserfreie Sulfit dem kristallisierten vorzieht.

Obgleich sich das kristallisierte Sulfit nicht erheblich an der Luft oxydiert, so entwässert es sich doch dauernd an trockener Luft, so daß seine Zusammensetzung keine konstante ist.

Andererseits soll man die Sulfitlösungen, die aufbewahrt werden sollen, um so konzentrierter herstellen, je mehr man ihre Veränderung zu verhindern wünscht.

(Eingegangen am 1. April 1904.)

Referate.

Absorption und Emission des Lichts. Spektralanalyse.

William W. Coblentz. Some optical properties of iodine. (Phys. Review 16, p. 35—50, 72—93; 17, p. 51—60, 1902 u. 1903.)

Der Verf. gibt eine sorgfältige und eingehende Untersuchung über einige Eigenschaften des festen oder gelösten Jods, die sich erstreckt 1. auf das Absorptionsspektrum des Jods in Lösungen, 2. auf die Absorption des festen und flüssigen Jods, wobei insbesondere die Absorption einer dünnen Schicht festen Jods mit der in Lösungen verglichen wird, 3. auf den Pleochroismus des Jods, 4. auf die anomale Dispersion des festen und flüssigen Jods.

Zu den Intensitätsmessungen im sichtbaren Spektrum wurde das von Nichols angegebene Spektrophotometer benutzt; im Ultrarot wurde ein Radiometer verwendet in Verbindung mit einem aus Spiegeln und einem Schwefelkohlenstoffprisma zusammengesetzten Spektrometer. Während des zweiten Teiles der Arbeit wurde das letztgenannte Prisma durch ein solches aus Steinsalz ersetzt, für dessen Dispersion die Angaben von Rubens aus Wied. Ann. 53 genommen wurden. Der Verf. sah zu spät, daß er die endgültigen Zahlen aus Wied. Ann. 61 übersehen hatte, und stellt die entsprechenden Korrekturen in Aussicht.

1. Das Absorptionsspektrum der Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äthylalkohol und Eisessig wurde für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen im Bereich 1,4 μ bis 16 μ aufgenommen. — Im allgemeinen zeigt sich, daß die braunen Lösungen sehr durchsichtig sind für das rote Ende des Spektrums, daß sie dagegen das



violette stark absorbieren; umgekehrt absorbieren die violetten Lösungen stark im Sichtbaren und lassen alles Ultrarot jenseits 1,2 μ sowie Violett durch. Der Verf. betont diesen diametralen Gegensatz, der auch auf spektroskopischer Seite die Annahme einer molekularen Differenz nahelegt. Man muß ihm aber wohl darin beistimmen, wenn er nach Aufzählung der diesen Punkt behandelnden physikalischen und chemischen Arbeiten die Frage nach der Beschaffenheit des Jods in Lösung trotz aller darauf verwandten Mühe als immer noch offen erklärt. — Aus dem Detail möge noch erwähnt werden, daß als Lichtquelle eine Acetylenflamme diente und daß die Absorptionsgefäße aus Glas oder Steinsalz bestanden. Lösungen in Schwefelkohlenstoff haben ein Absorptionsband mit einem Maximum bei 0,5 μ und sind durchsichtig jenseits 1,1 μ; dasselbe gilt für alle in die Klasse der violetten gehörigen Lösungen. Alkoholische Lösungen variieren in ihrer Absorption mit der Konzentration und werden bei 1,4 μ undurchsichtig; jenseits 3 μ sind sie wieder durchsichtig. Doch scheint dem Ref. dieser letzte Punkt schwierig zu beurteilen, da gerade in dieser Gegend die betr. Lösungsmittel selbst sehr stark absorbieren. Für den sichtbaren Teil des Spektrums findet man endlich auch die Extinktionskoeffizienten K nach der Definition $J_1 = J_0 e^{-Kd}$ berechnet, wobei $d = 1$ cm gesetzt ist und die Konzentrationen zwischen 1,6 und 0,05 mg pro Kubikzentimenter variieren.

2. Bei der Untersuchung des festen Jods wurde eine Nernstlampe als Lichtquelle verwendet. Es machte große Schwierigkeiten, dünne Schichten aus festem oder flüssigem Jod von hinreichender Größe herzustellen. Der Verf. kam schließlich bei festem Jod mit Hilfe einer Steinsalzzelle und bei flüssigem mit Hilfe einer Glaszelle zum Ziel. Für die angewandten Kunstgriffe verweisen wir auf das Original. — Festes Jod hat zwei Absorptionsbänder, eines im sichtbaren Spektrum, das andere bei 7,4 μ; bei 13 μ ist es durchsichtig. Flüssiges Jod wurde nur bis zur Wellenlänge 2,7 μ untersucht; seine Absorption ist kleiner als die des festen Jods und hängt nicht von der Temperatur ab; bei 1,5 μ ist ein Maximum der Durchlässigkeit. Die hier gewonnenen Zahlen können jedoch keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, da das Absorptionsband diffus ist und die Dicke der absorbierenden Schichten (wenige Hundertstel Millimeter) sich nicht genau genug bestimmen ließ. Der Verf. findet, indem er die Absorption des festen Jods mit der des gelösten vergleicht, daß man die Menge des gelösten Jods zehnmal so groß nehmen müsse wie die des festen, um in den Bezirken, wo dieses durchsichtig ist, die gleiche Absorption zu bekommen.

3. Der Pleochroismus wurde an einer Schicht von etwa 0,005 mm Dicke und 1×10 mm Oberfläche untersucht. Zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen werden verschieden stark absorbiert. In einer Richtung ist Jod für die roten Strahlen durchlässiger und zeigt eine tiefrote Farbe, während für die andere (Minimum der Extinction) das brechbare Licht stärker durchgelassen wird und die Schicht grüngelb aussieht. Da über die Lage der optischen Achsen nichts bekannt ist, so begnügt sich der Verf. mit einer angenährten Absorptionsbestimmung.

4. Ebenso wie dampfförmiges J oder eine Lösung, zeigt auch festes

und flüssiges Jod anomale Dispersion. Nach mehreren hundert Versuchen, bei denen sich namentlich die Brüchigkeit des *J* als hinderlich erwies, gelang es dem Verf., einige Prismen aus festem Jod mit Winkeln von 8 bis 30′ herzustellen. Für das flüssige Jod diente ein Hohlprisma von 4′. Das Jod gab in beiden Fällen dieselbe Dispersionskurve, die aus den *n*-Werten für Li_α, Li_β, Na und Quecksilberlinien ermittelt wurde. Die erhaltenen Zahlen stimmen ungefähr mit den von Hurion berechneten überein.

Es wäre sehr zu wünschen, daß Absorptionsbestimmungen etc. nach Art der vorliegenden für eine möglichst große Zahl von Substanzen ausgeführt würden. Ehe dies nicht geschehen ist, dürfte ein großer Teil der zahllosen vorliegenden Angaben über die Absorption der verschiedensten Substanzen durchaus unverwendbar bleiben, aus Mangel exakter Angaben über die Versuchsbedingungen und infolge der Beschränkung der Untersuchung auf zu kleine Spektralbezirke. Konen.

H. Matthes und **B. Wagner.** Quantitative Bestimmungen wässriger Lösungen mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer. (Archiv d. Pharmazie. 241, Heft 4, S. 241—258. 1903.)

Genaue und durch die üblichen analytischen Methoden kontrollierte Versuche an einer großen Reihe anorganischer und organischer Substanzen führten die Verfasser zu der Überzeugung, daß das Zeisssche Eintauchrefraktometer zur Untersuchung fast aller vorkommenden Lösungen verwendbar ist. „Die Vorteile der optischen Bestimmung liegen in der raschen und exakten Ausführbarkeit, welche diejenige der Titration noch übertrifft, sowie der Anwendbarkeit auf Substanzen, bei welchen andere Methoden versagen. Mit der größten Sicherheit wird in kürzester Zeit angezeigt, ob sich eine Lösung, z. B. eine Normal-Lösung bei längerem Aufbewahren verändert hat . . .“ R. Kahn.

C. Camichel. Über photographische Spektrophotometrie. (C. R. 137. 184—187. 1903.)

Die Empfindlichkeit der photographischen Trockenplatten des Handels war unerwarteterweise sehr konstant. Die Platten wurden unter gleichen Bedingungen belichtet, entwickelt, fixiert und getrocknet. Die Schwärzung wurde durch die Wirkung einer konstanten Lichtquelle durch die Platte hindurch auf eine Thermosäule mit dem Galvanometer bestimmt. (Es ist zwar unwahrscheinlich, aber es wäre wohl möglich, daß verschiedene Belichtungen verschiedene Färbungen der Schicht erzeugen könnten, die dann gleiche oder ungleiche Schwärzung und Absorption vortäuschen könnten; dieser Einwand ist gegen diese sonst so bequeme Methode zu machen und bedarf jedenfalls stets einer besonderen Erörterung. Tatsächlich tritt auch optisch sichtbar verschieden gefärbtes Silber in der Schicht auf, wenn Solarisation vorhanden ist; der Niederschlag wird durchlässiger für die langwelligen Strahlen. Die Färbung durch den Entwickler könnte ebenfalls eine Rolle spielen. Ref.) Bei gewöhnlichen Lumièreplatten, blaue Etiquette, waren die Empfindlichkeitsunterschiede zwischen 3 cm voneinander entfernten Plattenteilen

kleiner als 1/300. Das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz zwischen Lichtintensität und Belichtungsdauer erwies sich als ungültig. In gleichen Zwischenräumen wurden eine Anzahl Expositionen mit gleicher Intensität und Belichtungsdauer ausgeführt; die dazu ermittelten Schwärzungen mußten als Ordinaten aufgetragen auf einer Geraden und Parallelen zur Abszissenachse der Belichtungen liegen; sie kontrollierten also die Konstanz der Lichtquelle und der Platte. Zwischen diesen Belichtungen wurden gleichdauernde, aber mit durch Abstandsänderung der Lichtquelle erzeugter verschiedener Intensität eingeschaltet. Ihre Schwärzungen liegen auf einer Kurve. Wo diese die Gerade schneidet, ist die Wirkung der Intensitäten dieselbe. Ist für eine bestimmte Entfernung p die Schwärzung gegeben durch $S = f(Ip)$ und $S' = f(k.I'.p)$, und ist $S = S'$, so wird $I/I' = k$. (k und p sind dann einander umgekehrt proportional.) k muß experimentell einmal ermittelt werden. Die Genauigkeit des Verfahrens hängt nur von der Konstanz der Lichtquellen ab; liegt die Intensität sehr nahe dem Schwellenwert der Schicht, so muß durch Vorbelichtung für eine gewisse Plattenempfindlichkeit gesorgt werden. Englisch.

Frau Curie. Über das Atomgewicht des Radiums. (Physik. ZS. 4. 16. S. 456—457.)

Runge und Precht haben kürzlich aus Gesetzmäßigkeiten im Spektrum das Atomgewicht des Radiums zu 258 abgeleitet. Aus den chemischen Atomgewichtsbestimmungen der Verf. ergab sich der Wert 225, der einen wahrscheinlichen Fehler von einer Einheit nicht überschreitet. Diese Zahl kann sicher nicht falsch sein, denn beim Atomgewicht 258 hätte das angewandte Radiumchlorid einen Gehalt von ungefähr 19 % Baryumchlorid enthalten müssen und eine solche Menge an Baryumsalz hätte sich sicher bei der spektralanalytischen Untersuchung deutlich verraten. Nach der Ansicht Demarçays, der das Spektrum der verwendeten Präparate untersucht hatte, waren nur noch einflußlose Spuren von Baryum vorhanden. Verf. gedenkt noch des vor kurzem verstorbenen Demarçays, dem sie ihren Dank auszusprechen habe, und der durch seine Spektralbeobachtungen die Erforschung des Radiums sehr erleichterte. H. Kauffmann.

T. W. Backhouse. Vulkanischer Staub, der neue „Bishops Ring", und die atmosphärische Absorption. (Nature **69**, No. 1778. 81. 1903.)

Die Staubphänomene sind in Amerika deutlicher als in Europa, aber auch da beobachtet. Ob der Bishop-Ring vor dem Ausbruch des Krakatoa 1883 sichtbar war, ist unsicher; jedenfalls wurde er stets schwächer. Nunmehr ist er bei Tag, nicht nur bei Sonnenauf- und Untergang, und nicht nur in hohen Lagen, sondern an der See sichtbar. Im letzten Winter wurde auf der Warte West Hendon House, Sunderland, keine einzige normalhelle Nacht beobachtet. (Die Annahme veränderter Absorption der Atmosphäre, wie sie Talbot in der Nature No. 1777 aus photographischen Landschaftsaufnahmen folgert, ist durch seine mehr als ungenaue Beobachtungsmethode doch zu wenig begründet.) E. Englisch.

Photochemie.

P. V. Bevan. Die Verbindung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluß des Lichts. (Proc. Roy. Soc. 72. S. 5—6. 1903.)

Im Anfang der Bestrahlung tritt eine Volumvergrößerung auf, die ihre Ursache, entgegen der Angabe Pringsheims, nur in der Temperaturerhöhung haben soll, wie am Hitzdraht konstatiert wurde. Die Induktionszeit kann durch Verkleinerung der Strahlungsintensität praktisch beliebig groß gemacht werden. Die Vereinigung der Gase hört im Moment des Aufhörens der Bestrahlung auf. Die Gegenwart von Wasserdampf beschleunigt den Verbindungsvorgang, und vorherige Bestrahlung des Chlors allein verkürzt die Induktionsperiode, während dieselbe Bestrahlung des Wasserstoffs ohne Wirkung ist. Demnach findet zuerst eine Einwirkung auf das Chlor und den Wasserdampf oder auf das Chlor allein statt. Läßt man die Gase sich ausdehnen, so kann man Nebelbildung beobachten, ehe noch Chlorwasserstoff gebildet wurde.

Die Gültigkeit und Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes kann wegen der Induktion nicht erwartet werden. Englisch.

Stereoskopie. Photogrammetrie.

Frederic E. Ives. Die Herstellung parallaktischer Stereogramme. (Phot. Journ., Jubilee Number, 218—220. 1903.)

Parallaktische Stereogramme sind solche, bei denen die Bilder nicht nebeneinander getrennt, sondern übereinander gelegt in einem einzigen Bild angeordnet sind, wie dies von den jetzt überall käuflichen, farbigen Rot-Blau-Stereogrammen bekannt ist. Jedes Bild besteht nur aus vertikalen parallelen Linien; in die Zwischenräume der Linien des einen Bildes sind die Linien des andern eingedruckt. Vor ein solches Doppelbild wird in passendem Abstand eine liniierte Glasplatte (Raster) gesetzt; der Raster muß so angeordnet sein, daß das eine Auge zwischen seinen Linien hindurch nur das eine Bild, das andere Auge das zweite Bild sieht. Die Verschmelzung beider geschieht wie bei den bekannten Anordnungen. Als Raster dient ein Levy-Raster von 100 Linien pro Zoll; die Aufnahme erfolgt auf eine Platte, der dieser Raster in einigem Abstand vorgeschaltet ist, mittels einer Camera mit zwei Objektiven, aber ohne Scheidewand; man sieht, daß man so die Linienbilder direkt nebeneinander erhalten muß, aber rechts und links wären vertauscht und der Effekt pseudostereoskopisch. Darum wird der Strahlengang umgekehrt, indem man stumpfwinklige Prismen mit parallelen, brechenden Kanten nach innen vor die Objektive setzt. E. Englisch.

A. Frhr. von Hübl. Die Stereophotogrammetrie. (Mitt. d. K. K. militärgeogr. Institutes. XXII. Bd. Wien. 1903. Sep. v. Verf.)

Bei der Triangulierung soll der Schnittwinkel der Rayons nicht zu klein werden, weshalb große Meßbasis erwünscht ist. Diese bedingt in der Photogrammetrie aber die Schwierigkeit der Identifizierung der Punkte: gänzlich verändertes Aussehen, Verdeckung durch vorgelagerte

Massen können sie selbst unmöglich machen. Selten ist überhaupt ein Punkt so fein markiert, daß die Einstellung auf $^1/_{100}$ mm geschehen kann, und darum kommt auch die genauere Methode von Koppe, die sich der rechnerischen Punktbestimmung durch Ausmessen des photographischen Bildes bedient, nicht viel weiter, als die einfachere Auswertung durch Ziehen der Strahlen. Die Möglichkeit nun, identische Punkte mit Sicherheit zu erkennen, bietet die stereoskopische Methode unter Benutzung des Zeiss-Pulfrichschen Stereokomparators. Um kurz daran zu erinnern, werden hier mit beliebigem Objektivabstand aufgenommene Bilder, also Helmholtzsche Telestereogramme durch eine Art umgekehrt angewendeten Entfernungsmesser zum plastischen Raumbild vereinigt. Die Mikroskope zur Betrachtung des Bildes haben nur ein sehr kleines Gesichtsfeld, aber Mikrometerbewegung in horizontaler und vertikaler Richtung läßt jeden beliebigen Punkt des Bildes einstellen. Wie beim Entfernungsmesser eine feste Skale im Okular sofort die Entfernung ablesen läßt, so steht hier im linken Mikroskop eine Marke fest, im rechten ist sie beweglich. Mit der Bewegung der rechten Marke bewegt sich das Raumbild beider Marken und aus der Mikrometerverschiebung der beweglichen Marke folgt die Entfernung des Raumbildes. Es ist ein merkwürdiger Anblick, die „wandernde Marke" in irgend einem Punkt des Bildes einstechen zu sehen, oder mit ihr, wenn sie feststeht, durch Bewegung des Bildes, z. B. des Mondes, Punkte gleicher Entfernung abzustechen. Bei der Stereogrammetrie erhält man aus der Mikrometereinstellung des linken Bildes die Koordinaten eines Punktes, während die Einstellung des rechten Bildes die stereoskopische Parallaxe liefert. Ist diese Parallaxe a, die Basis der beiden Bildaufnahmen B, f die Brennweite des Objektivs, so ist der gesuchte Abstand eines Punktes von der Basis $A = Bf/a$. Es ist hier von Vorteil, daß die Raumbilder verkleinert und genähert erscheinen. Absolut nötig ist, daß die Platten bei beiden Aufnahmen genau in einer Ebene liegen und daß die Platten eben sind. Die erste Bedingung ist leichter zu erfüllen; ob auch die zweite durch Verwendung von Spiegelglas, soll die Erfahrung lehren. Verzeichnung der Objektive ist von kleinem Einfluß, weil es sich immer um fast identische Punktlagen handelt und bei der Stereokomparation nur die Differenz der Abszissen in Wirkung tritt. Durch Differentiation der vorhin genannten Formel sieht man, daß der Fehler der Entfernungsmessung proportional ist dem Quadrat der Entfernung und umgekehrt proportional der Basislänge und Brennweite. Für $B = 75$ m wird auf 3000 m Entfernung der Fehler 5 m, wenn die Parallaxenbestimmung auf 0,01 genau gemacht wird und die Brennweite 240 mm ist. Der Basisfehler überträgt sich auf die Entfernungsbestimmung, und da Längen von 100—200 m auf $^1/_{1000}$ genau meßbar sind, so ist dieser Fehler unter allen Umständen vorhanden. Man muß, um beste Resultate zu erzielen, entweder eine sehr exakt gearbeitete Kamera benützen und kann dann mit kleiner Standlinie auskommen, oder man muß andernfalls große Standlinien nehmen. Kleine Standlinien sind aber des gleichen Inhalts beider Bilder wegen erwünscht. Englisch.

(Siehe auch unter „Physiologischer Optik.")

Physiologische Optik.

E. Berger. Über stereoskopische Lupen und Brillen. (Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 25. Bd. S. 50. 1901.)

Die bisherigen Versuche, dezentrierte Konvexlinsen zur Konstruktion binokularer Lupen zu verwenden, haben deshalb keine idealen Instrumente ergeben, weil bei kurzer Brennweite der Linsen und daher großer Nähe des Gegenstandes die äußeren, d. h. am meisten schläfenwärts verlaufenden Strahlen entweder durch Reflexion verloren gehen oder wegen sphärischer Aberration unbrauchbar sind; die mittleren Strahlen, welche die Linsen in der Nähe des optischen Mittelpunktes durchsetzen, werden zu schwach gebrochen, sind also noch so divergent, daß eine sehr beträchtliche und ermüdende Konvergenzanstrengung nötig ist. Diese Nachteile fallen weg, wenn die Linsen im horizontalen Meridian verhältnismäßig stark (bis zu 15^0) gegeneinander geneigt werden. Dadurch können auch die stärker brechenden Teile zur Benutzung gezogen werden, und Konvergenz der Sehachsen ist so gut wie gar nicht mehr nötig. Das macht ein andauerndes Arbeiten ohne Ermüdung möglich. Die astigmatische Wirkung der geneigten Sammellinsen ist dem des normalen Auges entgegengesetzt, korrigiert denselben also; eine etwaige Überkorrektion desselben ist durch Neigung der Linsen im vertikalen Meridian zu beheben. Die Gegenstände müssen sehr nahe herangebracht werden, die Verschiedenheit der beiden Netzhautbilder ist also groß und bedingt eine sehr verfeinerte Reliefwahrnehmung. Es soll möglich sein, mit dieser Lupe Niveaudifferenzen von $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ mm deutlich wahrzunehmen. H. Breyer.

H. Piper. Über Dunkeladaption. (Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 31. Bd. S. 161. 1903.)

Schon 1865 (Aubert) wurde auf die wichtige Bedeutung hingewiesen, welche das Studium der Adaption für unsere Auffassung von den Farbenmischungsphänomenen und den Nachbildern und für die ganze Theorie der Funktion des Sehorgans haben. Seine Untersuchungen bildeten den Ausgangspunkt für die neueren Gedankenreihen, welche einen in den Stäbchen der Retina lokalisierten speziellen Adaptions- oder Dunkelapparat annehmen. So zeigt die stäbchenlose Fovea keine Adaption, ihr Sehwellenwert liegt demjenigen sehr nahe, welcher ihrer Empfindlichkeit bei guter Helladaption entspricht. Maximale Werte erreicht die Adaption erst an Stellen, welche $10—15^0$ peripher von der Netzhautmitte liegen. Auch ist bekannt, daß der Reizwert eines Lichtes für das dunkeladaptierte Auge mit der Winkelgröße zunimmt. Daher müssen genügend große leuchtende Flächen als Reize verwendet werden.

Verf. beleuchtet eine transparente quadratische Kartonfläche durch eine 50kerzige Glühlampe; eine Camera obscura entwirft ein Bild des Quadrats auf einer Mattscheibe; zwischen Glühlampe und Karton können Milchglasscheiben eingeschoben werden, deren Verdunkelungswert photometrisch bestimmt ist. Außerdem gestattet eine große Irisblende vor

der Objektivlinse ausgiebige Abstufung der Lichtmengen. Das Bild der Mattscheibe wird aus der konstanten Entfernung von 30 cm beobachtet, so zwar, daß eine Ecke des Quadrats fixiert wird; auf diese Weise gelangen genügend große Teile des Netzhautbildes in den Bereich derjenigen Retinastellen, welche maximale Adaptionsfähigkeit besitzen. So lassen sich leicht die relativen Lichtintensitäten des Bildes berechnen, und die jeweilige Empfindlichkeit der Retina kann den reziproken Werten derjenigen Lichtintensitäten gleichgesetzt werden, bei denen die Wahrnehmung eben auftritt bezw. verschwindet, d. h. den reziproken „Schwellenwerten". Vor den Versuchen ist durch genügenden Hellaufenthalt für maximale Helladaption zu sorgen, indessen unter Vermeidung von Blendung. Der erste Schwellenwert unmittelbar nach dem Betreten des Dunkelzimmers gibt ein Maß für die Empfindlichkeit des helladaptierten Auges. Diese ist bei den verschiedenen Versuchspersonen und Wiederholungen ziemlich konstant.

In den ersten 7—8 Minuten Dunkelaufenthalt steigert sich die Empfindlichkeit kaum nennenswert, geht dann ca. 40 Minuten rasch in die Höhe, nimmt noch über 2 Stunden langsam zu und hält sich hernach auf der erreichten Höhe. Die allgemein zu findende entgegengesetzte Angabe, daß die Empfindlichkeit zuerst sehr rasch steige, geht auf Aubert zurück, bei dessen Anordnung die Farbe des Reizlichtes gewechselt hat und von einer günstigeren Qualität zu einer sehr unvorteilhaften übergegangen ist. Verf. konstruiert zwei Typen des Adaptionsverlaufes, „von denen der eine durch eine sehr schnelle und meistens auch sehr hochgradige Empfindlichkeitszunahme, der andere durch langsame und in der Regel weniger ausgiebige Adaption ausgezeichnet ist". Er findet aber, daß der Verlauf der Adaption als vollständig unabhängig zu betrachten ist von den Typendifferenzen des Farbensinnes (Hering), „wie denn überhaupt dem Adaptionsapparat des Auges gegenüber dem Hell- und Farbenapparat eine weitgehende Selbständigkeit zuzukommen scheint".

Auch der Schwellenwert für die maximale Dunkeladaption ist für dieselbe Versuchsperson sehr konstant. Eine Übung im Verlauf der Versuche findet nicht statt. Im ganzen erreicht bei binokularer Beobachtung der Gesamtempfindlichkeitszuwachs etwa das 2—8000fache; bei monokularer beträgt er nur die Hälfte, denn es stellte sich die höchst interessante Tatsache heraus, *daß bei binokularer Beobachtung Empfindlichkeitswerte erzielt werden, welche beiläufig das Doppelte der monokularen betragen.* „Bei Beobachtung mit beiden Augen im Zustande vorgeschrittener Dunkeladaption (erst nach etwa 15 Minuten) summieren sich also die beiden jedes einzelne Auge treffenden Lichtreize, wenigstens wenn die Reize in der Nähe der Schwelle liegen.

Sicher ist, daß diese Summierung in mehr zentralen Teilen des Sehapparates stattfindet, also irgendwo im Zentralnervensystem. Aber der ganze Prozeß ist, wie das Problem der Sehfeldvereinigung überhaupt, sehr kompliziert, zumal zusammengehalten mit dem „paradoxen" Versuch Fechners, daß binokulare Vereinigung zweier verschiedener Helligkeiten gerade nicht eine Summation, sondern eine Beeinträchtigung der

einen Helligkeit zur Folge hat. — Verf. schließt daraus, daß die Vereinigung der Sehfelder bei hell- und bei dunkeladaptiertem Auge nach wesentlich verschiedenem Prinzip vor sich gehe.

Im übrigen vollzieht sich aber die Adaption jedes Auges unabhängig von der des andern, dürfte also ausschließlich in der Retina zu suchen sein.

Als Schwellenwert hat Verf. stets die Beleuchtungsintensität in Rechnung gezogen, bei welcher die Wahrnehmbarkeit verschwand. Diese ist scharf markiert und liegt beträchtlich unter der, welche man erhält, wenn man von unterschwelligen Reizen ausgeht und den *Beginn* der Wahrnehmbarkeit notiert. Eine verwandte Erscheinung ist die, daß kurz (3—4 Minuten) dauernder Aufenthalt des völlig dunkeladaptierten Auges in nur mäßig verdunkeltem Zimmer die Empfindlichkeit auf wenige Minuten um $^1/_3$ steigern kann und daß überhaupt eine wiederholte nicht unerhebliche Belichtung den Adaptionsvorgang nicht stört, sondern im Gegenteil oft noch geringere Schwellenwerte konstatieren läßt als absoluter Dunkelaufenthalt. Zur Erklärung dieser Gruppe von Tatsachen könnte man den Exnerschen Begriff der *Bahnung* heranziehen, „wonach der überschwellige Lichtreiz die Widerstände in den Nerven und Ganglienzellen zeitweise zu beseitigen vermöge und so den Weg für die folgenden minderen Reize ‚bahnen' würde". Doch hat man auch von einer erst zu überwindenden „Trägheit der Retina" gesprochen; Verf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß die Ursache der Empfindlichkeitszunahme nach Lichtreizen in einer Erhöhung der Zersetzbarkeit der photochemischen Substanzen zu suchen sei, also so, daß der überschwellige Reiz die Bildung gewisser chemischer Stoffe nach sich ziehe, welche sich hernach als „Katalysatoren" betätigen und bewirken könnten, daß die Reaktion dann schon bei Einwirkung sonst unterschwelliger Reize einsetzt. (Verf. teilt mit, er sei bei diesem Anlaß daran erinnert worden, daß auch der Prozeß der Entwicklung von unterexponierten Platten ausgezeichnet angeregt werden könne, wenn in der Entfernung von 1—2 m ein Streichholz angesteckt werde.)

Durch das so mächtig auf den Farbensinn wirkende Santonin kann die Adaption nicht beeinflußt werden. H. Breyer.

Sv. Johansson und **K. Petrén.** Untersuchungen über das Webersche Gesetz beim Lichtsinne des Netzhautzentrums. (Skandinavisches Arch. für Physiologie v. Tigerstedt. 1903. Bd. 15. S. 35.)

Die Arbeit enthält im wesentlichen Versuche, deren Bedeutung in der folgenden Abhandlung erörtert wird. Bei diesem engen Zusammenhang schien es wünschenswert, sie gemeinsam mit der folgenden Arbeit zu besprechen, weshalb auf diese hingewiesen sei. Basler.

K. Petrén. Über die Beziehungen zwischen der Adaption und der Abhängigkeit der relativen Unterschiedsempfindlichkeit von der absoluten Intensität. (Skandinavisches Arch. für Physiologie v. Tigerstedt. 1903. Bd. 15. S. 72.)

Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen über die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges bei verschiedenen Reizintensitäten, präzisierte Petrén die Frage, die er sich stellte, nach einem neuen Gesichtspunkt folgendermaßen: Hängt die Größe des eben wahrnehmbaren Unterschiedes von der Intensität des Reizes auch dann ab, wenn wir bei den Versuchen unser Auge für einen gleichbleibenden Grund adaptiert haben?

Wie die Versuche angeordnet wurden, ist in der oben erwähnten Arbeit von Johansson und Petrén genau beschrieben, wo sich auch zahlreiche Protokolle finden. Die Hauptsache war, daß das zu untersuchende Auge stets auf eine mittlere Helligkeit adaptiert war. Außerdem wurde das Gesichtsfeld, welches als Reiz diente, so klein gewählt, daß nur die Empfindlichkeit der Macula lutea in Betracht kommen konnte. Unter diesen Bedingungen zeigt sich *die Größe des eben wahrgenommenen Unterschiedes innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Intensität des Reizes.* Beim Vergleich zweier Lichtintensitäten, die nicht weit von der Schwelle der Wahrnehmung entfernt sind, ist nämlich die Größe des eben wahrnehmbaren Unterschiedes nicht kleiner als bei einem Paar verhältnismäßig heller Reize, die durch weißes, vom Tageslicht beleuchtetes Papier ausgelöst werden. Denkt man sich also die Beziehung zwischen Reizintensität und eben wahrnehmbarem Unterschied als Kurve dargestellt, so würde dieselbe als Parallele zur Abszissenachse aufzufassen sein. In Wirklichkeit verläuft nun aber diese Kurve nicht ganz gerade, sondern als flacher Bogen, mit der Konvexität nach oben. Mit anderen Worten: Der eben wahrnehmbare Unterschied wächst um ein Geringes, während die Reizintensitäten sich der Lichtstärke, für welche das Auge adaptiert ist, nähern, um dann wieder abzunehmen, sobald die Intensität diejenige des Grundes überschritten hat. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann Verf. nur Vermutungen aussprechen. Für den Umstand, daß der wahrnehmbare Unterschied abnimmt von dem Moment ab, wo der Reiz eine größere Intensität besitzt als die Adaptionsintensität, dafür ließe sich ein Analogon in einem Beispiel finden, das wir aus unserer täglichen Erfahrung kennen. Tritt man aus einem dunklen Raume rasch ins Freie, dann ist die Empfindlichkeit für Intensitätsunterschiede größer, so lange das Auge noch für die geringere Beleuchtung adaptiert ist. Besteht aber außen eine *bedeutend* größere Helligkeit als im Zimmer, dann tritt Blendung ein und der eben wahrnehmbare Unterschied wird größer, und zwar um so größer, je mehr die Differenz beträgt zwischen der Beleuchtung im Zimmer und außerhalb desselben. Ähnliche Untersuchungen mit sehr großen Helligkeitsintensitäten nahm auch Verf. vor, doch konnten diese nicht weitergeführt werden. Immerhin ist anzunehmen, daß bei Helligkeiten, die die Adaptionsintensität weit übertreffen, die Kurve wieder steigt.

Verf. nimmt als wahrscheinlich an, daß für alle Adaptionsintensitäten die Kurve die gleiche bleibt, wobei dann natürlich unter den Abszissen entsprechend andere Werte zu verstehen sind.

Werden im Gegensatz zu den eben besprochenen Untersuchungen die Unterschiede von zwei Helligkeiten geprüft, *wobei für eine derselben*

adaptiert wird, was bei allen Arbeiten der früheren Autoren mehr oder weniger der Fall ist, dann ist die relative Unterschiedsempfindlichkeit in großer Ausdehnung unabhängig von der Reizintensität, dann also ist das Webersche Gesetz gültig, oder anders ausgedrückt, *der eben wahrnehmbare Unterschied ist der Reizintensität proportional.* Basler.

F. Himstedt und **W. A. Nagel.** Versuche über die Reizwirkung verschiedener Strahlenarten auf Menschen- und Tieraugen. (Festschrift der Univers. Freiburg i. B. 1902. S. 257 ff.)

Zur Untersuchung der Frage, ob bestimmte Strahlen eine Lichtempfindung bezw. eine Reizung der Retina bewirken, zogen Verf. zunächst die Beobachtung des Aktionsstromes der Retina heran, d. h. des Stromes, der vom Bulbus abgeleitet werden kann und der bei der Tätigkeit der Netzhaut gewisse Schwankungen zeigt. — Am dunkeladaptierten Frosch- und Eulenauge war zu konstatieren, daß der Effekt der Reizung mit Röntgenstrahlen qualitativ durchaus gleichartig ist mit dem Effekt der Lichtreizung, nur natürlich schwächer, während auf das Hühnerauge die Strahlen ohne jegliche Wirkung blieben. Für die Perzeption der ultravioletten, der Röntgen- und der Becquerelstrahlen kommt nur der Dunkelapparat des Auges, also vorzugsweise oder ausschließlich der Stäbchenapparat, in Betracht (die Hühnervögel entbehren eines solchen). Fluoreszenzvorgänge in Linse, Glaskörper und Retina sind für die Wahrnehmung des diffusen Lichtnebels bei den ultravioletten und den Becquerelstrahlen „von einschneidender Bedeutung", doch ist es in hohem Grade zweifelhaft, ob gerade der Sehpurpur als ihr Träger betrachtet werden darf; für die Röntgenstrahlen kommt höchstwahrscheinlich nur Fluoreszenz der Retina in Betracht. — Durch zahlreiche, auf dem Prinzip der Verwechslungsgleichungen beruhende Versuche mit einem gelehrigen dressierten Pudel glauben die Verf. zum erstenmal wirklich einwandfrei Farbensinn bei einem höheren Tiere nachgewiesen zu haben.

H. Breyer.

C. Hess. Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Sehorgan bei kurz- und bei längerdauernder Reizung. (Arch. f. d. gesamte Physiologie v. Pflüger. 1904. Bd. 101. S. 226.)

Die verschiedenen Stellen der Netzhaut werden bei dunkeladaptiertem Auge von Lichteindrücken nicht gleich rasch erregt, sondern an der Macula lutea dauert es länger, bis wir eine Wahrnehmung des Reizes empfinden. Je heller im allgemeinen ein Gegenstand ist, um so schneller wird er wahrgenommen. Tritt ein kurzer *farbiger* Reiz auf, dann läßt sich seine Wirkung in zwei Abschnitte zerlegen, in einen zuerst wahrgenommenen schön farbigen Teil und einen darauf folgenden helleren bis weißen. Dabei haben wir den Eindruck des *Farbigen* um so länger, je näher die vom Reiz getroffene Netzhautstelle dem Zentrum der Macula lutea liegt. Natürlich tritt dann der weiße Eindruck erst später auf, als extrafoveal, und dauert auch kürzer, doch bleibt er nie *vollständig* aus. Auch bei schwacher Reizintensität ist mit der hellen Phase die subjektive Wirkung nicht abgeschlossen, sondern es findet das

„oscillatorische Abklingen“ in der früher vom Verf. beschriebenen Weise statt, was sich durch geeignete Versuche leicht nachweisen läßt. Nach einem kurzdauernden Reiz lassen sich nämlich folgende Phasen der Nachwirkung unterscheiden:

1. Primäre Erregung.
2. Dunkles Intervall.
3. *Kurzdauerndes, helles, gegenfarbiges Nachbild.*
4. Längerdauerndes, dunkles Intervall.
5. Längerdauerndes, wenig gesättigtes Nachbild.
6. Längerdauerndes, dunkles Nachbild.

Diese Ergebnisse wurden durch sinnreiche Versuche gewonnen, wobei in der Dunkelkammer mit horizontal gehaltenem hellem Streif über das Gesichtsfeld hinweg nach aufwärts gefahren wurde.

In weiteren Untersuchungen ließ sich auch nachweisen, daß bei längerdauernden Reizen von konstant bleibender Intensität nicht, wie früher behauptet wurde (Exner), ein einmaliger Anstieg der Erregung erfolgt, um allmählich langsam zu sinken, sondern es findet ein *„oscillatorisches Anklingen“* der Reizwirkung statt, an welchem sich ähnlich wie beim *„Abklingen“* folgende fünf Phasen unterscheiden lassen:

1. Bei Beginn des Reizes positive Phase.
2. Sehr rasch darauf folgend negative (erste dunkle Phase).
3. Zweite positive Phase (4—6mal länger dauernd als die vorhergehende).
4. Zweite dunkle Phase (viel heller als die erste).
5. Gleichmäßige Helligkeit der nachfolgenden Fläche.

Bei Aufhören einer während einiger Zeit (1—8 Sekunden) einwirkenden konstanten Lichtintensität findet dasselbe *„oscillatorische Abklingen“* statt, wie nach einem momentanen Netzhautreiz (vergl. oben). Namentlich läßt sich *Phase 3* bei geeigneter Versuchsanordnung sehr gut beobachten. Diese Tatsache ist von großer theoretischer Wichtigkeit, weil dadurch ein weiterer Beweis geliefert wird für die Unhaltbarkeit einer Hypothese, welche die Phase 3 des *Abklingens* eines momentanen Reizes zu erklären sucht. Diese von den Anhängern der Helmholtzschen Dreifasertheorie gestützte Hypothese besagt nämlich: Die 3te Phase des Abklingens kommt dadurch zustande, daß der Reizeffekt der *Stäbchen* gegenüber dem der *Zapfen* um $^1/_5$—$^1/_4$ Sekunden verzögert ist. Wenn diese Erklärung richtig wäre, dann dürfte beim *Abklingen eines Reizes von längerer Dauer* diese Phase nicht vorhanden sein. Denn wenn ein Reiz mehrere Sekunden einwirkt, kommt eine Erregungsverzögerung von $^1/_5$—$^1/_4$ Sekunden nicht in Betracht.

Einen weiteren Gegenbeweis sieht Verf. auch in folgendem: Die Macula lutea besteht bekanntlich nur aus Zapfen. Ein Reiz derselben dürfte also nur eine einmalige Empfindung auslösen. Nun ist aber, wie oben erwähnt, die Nachwirkung eines farbigen Reizes am gelben Fleck zwar schmäler, aber niemals ganz unterbrochen.

Zum Schluß sei noch eine gelegentliche Beobachtung des Verf. erwähnt. Das Purkinjesche Phänomen, wonach ein blaues Objekt bei herabgesetzter Beleuchtung heller erscheint als ein rotes, nimmt man

gewöhnlich nur bei indirektem Sehen wahr. Fixiert man z. B. eine Stelle eines über einem roten Grund ausgespannten blauen Bandes bei herabgesetzter Beleuchtung, so scheint diese intensiv blau, die Randpartien aber heller. Wird jetzt der Streifen bewegt, dann wird auch der foveal abgebildete Teil hell. Demnach ist das Perkinjesche Phänomen auch mit der Macula lutea wahrzunehmen, wenn auch weniger ausgesprochen. Basler.

Götz Martius. Das Talbotsche Gesetz und die Dauer der Lichtempfindung. (Arch. für die gesamte Physiologie v. Pflüger. 1903. Bd. 99. S. 95.)

Verf. verteidigt — sich auf seine ausgedehnten Versuche berufend — seine früher publizierte, von K. Marbe angegriffene Arbeit. Er untersuchte den Reizeffekt von rasch hintereinander folgenden Einzelreizen von verschiedener Stärke und verschiedener Intermittenzzeit und sucht zu beweisen, daß seine Beobachtungen nicht, wie behauptet wurde, dem Talbotschen Gesetze widersprechen, sondern vielmehr einen speziellen Fall desselben darstellen. Basler.

Neue Preislisten, geschäftliche Mitteilungen.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, München. *Statut* für die Schüleraufnahme.

C. P. Goerz, Berlin-Friedenau. *Tele-Objektive.* Der Text der reich illustrierten Liste stammt von M. Kiesling, der eingehend die Operationen mit dem Teleobjektiv bespricht.

— — — *Film-Apparate mit Goerz-Doppelanastigmaten und Lynkeioskopen.*

— — — *Goerz-Doppelanastigmat „Syntor“.* Das ist der frühere Doppelanastigmat Serie IB. Eine neue Nummer desselben, F/6, 8, ist ein billiges Objektiv für Handapparate. Die ältere verkittete Serie (6 Linser) heißt jetzt „Dagor“.

Herr Kommerzienrat Paul Goerz, der Begründer der Anstalt und jetzige Vorsitzende des Aufsichtsrats der Firma, hat zugunsten der Beamten und Arbeiter der Goerzschen Werkstätte mit 100 Stück Aktien der Gesellschaft eine Stiftung errichtet.

C. A. Steinheil Söhne, München. *Unofocal F/6.* Die II. Serie des Unofocal ist etwas lichtschwächer, aber im Bau gedrungener als die I. und zeichnet mit voller Öffnung eine Platte aus, deren längere Seite gleich der Brennweite ist. Diese Serie ist sehr billig.

— — — *Abgekürzte Preisliste* über Instrumente für Photographie (Objektive, Zubehör und Handkameras). (Hauptliste in Vorbereitung.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. *Prospekt* über Konz. Edinol-Spezial-Entwickler für Entwicklungspapiere. Neutrales Tonfixiersalz. Klebstoff-Bayer.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 5.

Ein fünfzigjähriges Jubiläum.

Von M. v. Rohr in Jena.

Am 10. Juni dieses Jahres feiert die Zeitschrift „The British Journal of Photography“ das Fest ihres fünfzigjährigen Bestehens.

Die folgenden, gleichsam persönlichen Mitteilungen sind vielleicht von Interesse. Die Zeitschrift wurde als monatlich erscheinendes Blatt unter dem Titel „The Liverpool Photographic Journal“ begründet. Mit dem vierten Bande begann sie ihr vierzehntägiges Erscheinen, und die neue Serie führte die Bezeichnung „The Liverpool and Manchester Photographic Journal.“ Das heutige große Format wurde 1859 mit dem sechsten Bande angenommen und der Titel abgeändert zu „The Photographic Journal“, jedoch schon im nächsten Jahre durch den heute gültigen ersetzt. Mit Nr. 217 vom 1. Juli 1864 beginnt die Zeitschrift wöchentlich zu erscheinen, und sie erhielt vom Oktober 1892 ab eine Monatsbeilage, „The Lantern Record“, die ein Jahrzehnt hindurch beibehalten wurde. Als Ersatz für ihre Aufgabe wurde der Umfang der Wochennummer von 16 auf 20 Seiten gebracht.

Für die „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie“ bietet dieser Abschnitt wohl den Anlaß zu herzlichen Glückwünschen. Unsere deutsche periodische Fachliteratur sieht auf ein so hohes Alter nicht zurück; nach dem Eingehen der Wochenschrift „Photographisches Archiv“ sind wohl die ältesten Blätter die „Photographische Korrespondenz“ und die „Photographischen Mitteilungen“. Aber nicht um ihr Alter allein handelt es sich bei diesem Glückwunsche, die Bedeutung der Zeitschrift fordert gleichfalls dazu heraus. Der große Umfang der Nummer bietet auch einen reichen Inhalt, und sie berichtet wohl über alle Vorgänge von Fachinteresse aus dem englischen Sprachgebiete und über die wichtigeren aus dem Auslande. Wie gewaltig die Verbreitung des Journals ist, kann man aus dem Umstande ersehen, daß von dem Almanach,

den die Redaktion zum Jahresschlusse herausgibt, nicht weniger als 25 000 Exemplare gedruckt und verkauft werden.

Und diese große Bedeutung ist nicht etwa neueren Datums. Wenn ich mich, wie es bei meiner Ausbildung und Beschäftigung verständlich ist, auf die Behandlung der optischen Fragen des photographischen Gebiets beschränke, so kann ich die Bedeutung dieser Zeitschrift kaum hoch genug veranschlagen. Die Leitung der Zeitschrift durch ihren ersten Redakteur G. Shadbolt war geradezu ausgezeichnet; so hat er das Verdienst, sowohl die Mitarbeit des sehr hoch stehenden Optikers Th. Grubb veranlaßt, als auch die des Seniors der theoretischen Optiker, Herrn R. H. Bow, wenigstens angebahnt zu haben. Wir wollen auch nicht hervorzuheben vergessen, daß sich in den sechziger Jahren das verzeichnungsfreie Weitwinkelobjektiv auf dem englischen Sprachgebiete nur durch die rege Anteilnahme der photographischen Blätter — und nicht zum wenigsten des vorliegenden — so erfolgreich entwickeln konnte, und daß gerade durch den lebhaften Gedankenaustausch die Formulierung eines so wichtigen Theorems wie des Bow-Suttonschen Gesetzes von der Verzeichnungsfreiheit möglich wurde.

Und so gelte denn für „The British Journal of Photography" ein herzliches

vivat, crescat, floreat!

Jena, 21. Mai 1904.

(Eingegangen am 23. Mai 1904.)

Die Verbesserung der Wellenlängen-Normalen.

Von J. Hartmann.

In einem früheren Aufsatze[1]) habe ich auf die Fehler des Rowlandschen Wellenlängensystems und ihre Entstehung hingewiesen, und die Schlüsse, die ich dort gezogen habe, sind inzwischen auch von den Herren Perot und Fabry[2]) und Kayser[3]) im vollen Umfange bestätigt worden. Eine Meinungsverschiedenheit

1) Diese Zeitschr. **1.** 215. 1903; Astrophys. Journ. **18.** 167. 1903.

2) Ann. de Chim. VIII. **1.** 5. 1904; Astrophys. Journ. **19.** 119. 1904.

3) Diese Zeitschr. **2.** 49. 1904; Astrophys. Journ. **19.** 157. 1904.



besteht nur noch über den Weg, der zur Schaffung zuverlässiger Wellenlängen-Normalen einzuschlagen ist. Sowohl Kayser, als auch Perot und Fabry geben zwar zu, daß für alle spektroskopischen Untersuchungen der *absolute* Wert der Wellenlängen völlig gleichgültig sei, sie kommen aber trotzdem zu dem Schluß, daß man gleichzeitig mit der Korrektur der relativen Wellenlängen auch vom Rowlandschen zu dem Michelsonschen absoluten System übergehen solle. Da durch die hiermit verbundene sehr erhebliche Veränderung der Werte aller Wellenlängen eine unheilvolle Verwirrung in den Wellenlängenangaben eintreten und die Benutzung aller seitherigen Messungen außerordentlich erschwert werden würde, so hatte ich den Vorschlag gemacht, diese meines Erachtens gänzlich zwecklose Änderung zu unterlassen, wobei ich zugleich den außerordentlich einfachen Weg zur allmählichen Gewinnung eines neuen, völlig korrekten Wellenlängensystems, welches sich möglichst nahe an das Rowlandsche anschließt, angab. Das, was Kayser an diesem meinen Vorschlage bekämpft, beruht nun lediglich auf einer unrichtigen Auffassung des in meiner Arbeit Gesagten, und ich sehe mich daher bei der Wichtigkeit des Gegenstandes veranlaßt, die Verhältnisse nochmals klar darzulegen.

Die Anforderungen, die man an ein Wellenlängensystem zu stellen hat, sind je nach dem Zwecke, zu welchem man dasselbe benutzen will, gänzlich verschieden. Soll das System von Normallinien lediglich dazu dienen, für alle Wellenlängenbestimmungen im Laboratorium das fundamentale Netz zu liefern, in welchem durch Interpolation alle übrigen Wellenlängen festgelegt werden, so kommt es in erster Linie nur darauf an, daß die Fehler jenes Normalsystems durchaus *stetig* verlaufen und daß nicht einzelne Linien sprungweise größere Abweichungen besitzen. Denn wäre letzteres der Fall, so würden, wie auch Kayser hervorhebt, je nach der Wahl der Normalen ganz verschiedene Wellenlängen für die angeschlossenen Linien resultieren können. Es kommt also für den genannten Zweck noch nicht einmal darauf an, ein System streng richtiger *relativer* Wellenlängen zu besitzen, sondern die Fehler derselben müssen nur innerhalb größerer Strecken so stetig verlaufen, daß die Interpolation dadurch nirgends unsicher wird. Auch in der Astrophysik genügt bei der Bestimmung der radialen Sterngeschwindigkeiten die Anwendung eines stetigen Systems.

Eine zweite Forderung, nämlich die vollkommen korrekter *relativer* Wellenlängen, wird an das Normalsystem bei allen den-

jenigen Anwendungen gestellt, wo weit voneinander entfernte Teile des Spektrums in mathematische Beziehung zueinander gebracht werden. Dies ist der Fall bei den Interferenzversuchen, bei den Koinzidenzbeobachtungen mit Gittern und bei allen Untersuchungen über den Bau der Linienserien.

Die dritte Forderung, daß auch die *absoluten* Werte der Wellenlängen richtig sind, wird nur in denjenigen Fällen gestellt, wo die Wellenlänge des Lichts als Maßstab für andere Größen dienen soll. Bei allen diesen rein metronomischen Arbeiten tritt aber die wesentliche Vereinfachung ein, daß der Beobachter stets nur von einzelnen ganz bestimmten Strahlenarten, etwa den Kadmiumlinien, Gebrauch macht, deren Wellenlängen er dann nach dem jeweiligen Stande der Forschung möglichst korrekt annehmen wird.

Hält man sich in dieser Weise die tatsächlichen praktischen Bedürfnisse vor Augen, so ergibt sich die folgende Reihenfolge für die Dringlichkeit der auszuführenden Arbeiten.

Die erste und dringendste Aufgabe ist die Beschaffung eines über das ganze Spektrum ausgedehnten *stetigen* Systems von Normalen, d. h. eines Systems, dessen sämtliche Linien durch sorgfältige Messung auf zahlreichen guten Gitteraufnahmen so weit gesichert sind, daß die zufälligen Fehler einzelner Linien den Betrag von 0,003 A.E. nicht überschreiten.

In meiner früheren Arbeit hatte ich nun zunächst gezeigt, wie Rowland durch die Anbringung empirischer Korrektionen sowie auch durch die Benutzung sehr verschiedenartigen Plattenmaterials für die einzelnen Linien sowohl in seinen Standards aus dem Sonnenspektrum, wie auch in den Standards aus den Bogenspektren gänzlich unregelmäßig verteilte und jetzt völlig unkontrollierbare Fehler verursacht hat, und ich hob daher ausdrücklich hervor, daß *eben aus diesem Grunde alle Rowlandschen Standards als Grundlage für genaue Messungen nicht zu brauchen sind.* Ich zeigte weiter, daß zu dem genannten Zwecke jetzt nur zwei Systeme in Frage kommen können, nämlich erstens die von mir mit *PT* bezeichneten Wellenlängen aus der Preliminary Table of Solar Spectrum Wave-Lengths und zweitens die mit *K* bezeichneten Kayserschen Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens.

Die Zahlen der *PT* sind dank den vorzüglichen Aufnahmen Rowlands und der sorgfältigen Ausmessung durch Jewell als ein vollkommen *stetiges* System zu betrachten, welches der gestellten ersten Anforderung genügt. So unerläßlich aber die Benutzung

dieses Systems für den Astrophysiker ist — speziell bei der Ausmessung der Sternspektra vom II. und III. Typus —, so wenig empfiehlt sich für den Physiker die Anwendung des Sonnenspektrums als Vergleichsspektrum bei den Aufnahmen im Laboratorium. Für alle Wellenlängenbestimmungen irdischer Lichtquellen hat sich daher mit vollem Recht das Kaysersche Eisenspektrum als Vergleichsspektrum eingebürgert. Zwar ist letzteres an die *unstetigen* Rowlandschen Standards aus dem Bogenspektrum des Eisens angeschlossen, jedoch hat Kayser durch seine sorgfältige Ausmessung zahlreicher Gitteraufnahmen die Unregelmäßigkeiten der Standards tunlichst ausgeglichen, so daß man seine Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens ebenfalls als ein hinreichend stetiges System ansehen darf. Meine Vorschläge beziehen sich nun ausschließlich auf die Anwendung dieser beiden *stetigen* Systeme PT und K, und man erkennt hieraus, wie unbegründet Kaysers Einwand ist, daß bei Befolgung meines Vorschlages „einzelne größere Fehler immer bestehen bleiben" würden.

Leider endigen Kaysers Normalen bei der Wellenlänge 4495, und es ist daher als allerwichtigste und dringendste Aufgabe eine stetige Fortsetzung der Eisennormalen durch das ganze optische Spektrum anzusehen. Bis jetzt hat man sich immer damit beholfen, daß man für $\lambda < 4500$ die Werte nach Kayser, für $\lambda > 4500$ jedoch für die Wellenlängen der Bogenlinien des Eisens einfach die Werte PT aus dem Sonnenspektrum annahm. Dieses Verfahren ist durchaus unzulässig, da die Lage der Linien im Bogenspektrum in unstetiger Weise von der im Sonnenspektrum abweicht. Will man an die Zahlen der PT anschließen, so muß man auch das Sonnenspektrum direkt als Vergleichsspektrum aufnehmen, was allerdings einen geschickten Beobachter und einen, wie es bei den astrophysikalischen Apparaten jetzt erreicht ist, sehr vollkommen justierten Spektrographen voraussetzt.

Das nach obigem auch für alle Zukunft unerläßliche Nebeneinanderbestehen der *zwei* Normalsysteme führt nun zunächst zu der Aufgabe, die Beziehung der beiden Systeme zueinander genau festzustellen, was wieder in erster Linie für die Astrophysik wichtig ist. Bezeichnet man mit λ_P die Wellenlänge irgend einer Linie, die im exakten Anschluß an das System PT gemessen wurde, und mit λ_K die Wellenlänge derselben Linie im Anschluß an das System K, so habe ich in der früheren Arbeit gesetzt

$$\lambda_P = \lambda_K + k,$$

und ich konnte dort in Tabelle X vorläufige Werte der Korrektion *k* für die Strecke von $\lambda = 3400$ bis $\lambda = 4500$ mitteilen.

Die *k* verdanken ihre Entstehung in erster Linie den empirischen Korrektionen, welche Rowland an seinen Standards aus dem Bogenspektrum angebracht hat. Bei einer neuen Bearbeitung der Kayserschen Eisennormalen würde es sich daher empfehlen, durch Anbringung der Korrektionen *k* das *K*-System so zu gestalten, daß es völlig mit dem *PT*-System identisch wird. Ich komme hierauf am Schlusse dieses Aufsatzes nochmals zurück.

Ist die Lösung der bisher besprochenen Aufgabe, die Beschaffung eines *stetigen* Normalsystems, mit den jetzigen Hilfsmitteln als sehr leicht ausführbar, ja, bis auf die geforderte Fortsetzung der Kayserschen Normalen, schon jetzt als fast erledigt zu betrachten, so führt schon die zweite Aufgabe, die Aufstellung eines Systems korrekter *relativer* Wellenlängen auf große und, wie es nach Kaysers Arbeit scheinen will, jetzt noch unübersteigbare Schwierigkeiten. Gerade hieraus ergibt sich aber auch die Notwendigkeit, schon jetzt alle Spektralmessungen so anzulegen, daß es später, wenn die Schaffung eines strengen Systems relativer Wellenlängen einmal gelingen sollte, möglich ist, zu diesem in einfacher Weise überzugehen. Hierzu ist nach dem oben Gesagten aber weiter nichts nötig, als daß man jetzt alle Messungen möglichst eng, d. h. unter Benutzung einer großen Anzahl von Vergleichslinien, an eines der beiden erwähnten stetigen Normalensysteme anschließt. Sobald man dann später einmal das System *PT* durch Anbringung der — vorläufig unbekannten — Korrektionen *C* zu einem streng relativen machen kann, so hat man die gleichen Korrektionen *C* auch an alle, an das System *PT* angeschlossenen Wellenlängen anzubringen.

Hiernach kann ich also das wenig erfreuliche Urteil Kaysers, daß alle bisherigen Wellenlängenmessungen, wenn es auf eine Genauigkeit von 0,01 A.E. ankomme, mit alleiniger Ausnahme der Hasselbergschen Arbeiten wertlos seien,[1]) und daß auch jetzt vorläufig alle Wellenlängenmessungen unnütze Arbeit seien, durchaus nicht bestätigen. Ich bin vielmehr der Ansicht, daß alle Messungen, die mit hinreichender Schärfe, d. h. bis auf 0,001 A.E. ausgeführt und streng an eines der genannten stetigen Systeme angeschlossen

1) Es wären hier mindestens noch zu nennen die von Rowland im Astrophys. Journ. veröffentlichten Wellenlängen vom Argyrodit (**1.** 151. 1895), Vanadium (**7.** 273. 1898), Zirkon und Lanthan (**7.** 373. 1898). Namentlich die letzteren drei Spektra sind, da sie direkt an das Sonnenspektrum angeschlossen wurden, von besonderem Werte.



sind, dauernd ihren Wert behalten werden. Wann und mit welcher Genauigkeit dereinst die Korrektionen k und C bestimmt werden können, das hat auf den Wert aller dieser Wellenlängenmessungen gar keinen Einfluß.

Die Benutzung der beiden besprochenen stetigen, aber nicht streng relativen Normalsysteme kann selbstverständlich nur ein Notbehelf sein, und man wird sich bemühen, dieselben baldigst durch Systeme von möglichst genauen *relativen* Wellenlängen zu ersetzen. Anders verhält es sich jedoch mit der Frage, ob man bei dieser Gelegenheit dann auch das *absolute* System Rowlands verlassen und zu dem von Michelson übergehen soll. Zwar kann man es auf den ersten Blick wohl als das Ideal ansehen, ein System aufzustellen, dessen Wellenlängen absolut genau dem Metermaß entsprechen. Allein dieses Ideal ist als ein Trugbild zu betrachten, sobald es sich zeigt, daß dasselbe nie völlig erreichbar, ja, seine Erreichung nicht nur ziemlich unnütz, sondern sogar mit großen Nachteilen verbunden sein würde. Dieser Fall liegt nun aber bei den Wellenlängen-Normalen vor. Bei aller Hochachtung vor der fundamentalen Arbeit von Michelson und Benoît wird doch niemand annehmen, daß durch dieselbe jetzt schon das Verhältnis der Wellenlängen zum Metermaß für alle Zeiten endgültig festgelegt sei. Gibt doch Michelson selbst eine Reihe von Verbesserungen an, die bei einer Wiederholung seiner Messungen in Betracht zu ziehen seien. Jede derartige Wiederholung der Fundamentalmessungen, die bei der fortschreitenden Genauigkeit der Beobachtungsmethoden und Hilfsmittel zu immer schärferen Werten führen muß, würde, wenn man stets mit richtigen absoluten Wellenlängen arbeiten wollte, eine Umänderung aller Wellenlängenangaben nach sich ziehen, was mit der gerade hierin unbedingt notwendigen Einheitlichkeit ganz unverträglich wäre. Man würde daher über kurz oder lang doch einmal gezwungen sein, meinen Vorschlag anzunehmen, nämlich bei irgend einem *relativen* Wellenlängensystem stehen zu bleiben, so daß durch alle späteren absoluten Messungen lediglich der von mir mit F_0 bezeichnete Übertragungsfaktor neu bestimmt würde.

Es liegen hier genau analoge Verhältnisse, wie bei der Einführung des Metersystems selbst, vor. Da ein Meter als der zehnmillionste Teil des Erdquadranten definiert ist, so müßte, wenn man mit absolut richtigem Metermaß messen wollte, nach jeder Gradmessung die Länge des Meters entsprechend verbessert werden. Da dies jedoch mit der notwendigen Konstanz aller Maßangaben

nicht vereinbar ist, so hat man auch hierbei den einzig richtigen Ausweg gewählt, indem man unter Verzichtleistung auf die *absolute* Richtigkeit des Maßes eine neue Normale für alle Zeiten gesetzlich festlegte. Einen ganz entsprechenden Schritt hat man in der Astronomie bei der Definition der „astronomischen Längeneinheit“, also beim Übergang von den irdischen zu den makrokosmischen Dimensionen getan, und genau dasselbe ist es, was ich für den Übergang zum mikrokosmischen Maßsystem vorschlage. Dieser Schritt wird überhaupt jedesmal unvermeidlich sein, wenn die relativen Messungen innerhalb irgend eines Messungsgebietes erheblich genauer sind, als die absoluten Beobachtungen, die zum Anschluß an die nächste größere oder kleinere Maßeinheit ausgeführt werden.

Ist man nach dem Gesagten über kurz oder lang nun doch einmal gezwungen, bei einem zwar relativ, aber nicht streng absolut richtigen Wellenlängensystem stehen zu bleiben, so wäre es auch eine völlig nutzlose Erschwerung aller spektroskopischen Arbeiten, wenn man jetzt noch vom Rowlandschen zum Michelsonschen System übergehen wollte. Mein Vorschlag lautet daher kurz zusammengefaßt wie folgt:

Man nehme als für alle Zeit unveränderlichen Fundamentalwert die in Luft von + 20° C. bei 760 mm Druck gemessene Wellenlänge der roten Linie des im Vakuum übergehenden Kadmiumfunkens

$$\lambda = 6438{,}6911$$

an. Aus den Messungen von Michelson, Hamy, Fabry und Perot ergeben sich dann für die Linien von Cd, Hg, Zn, Fe, Cu, Ag, Li und Na die in Tabelle XI meiner früheren Arbeit aufgeführten Werte.

Diese durch Interferenzmessungen gefundenen Wellenlängen sind zweifellos schon recht zuverlässig, sie bilden jedoch, wie ich hier ausdrücklich hervorheben möchte, vorläufig kein *stetiges* System, da es nach der Art ihrer Entstehung nicht ausgeschlossen ist, daß die eine oder die andere dieser Zahlen sprungweise um einen größeren Betrag fehlerhaft ist. Es sind daher einerseits die fundamentalen Anschlüsse dieser Linien an die rote Kadmiumlinie zu wiederholen, andererseits ihre Wellenlängen durch Messung auf zahlreichen guten Gitteraufnahmen auszugleichen, und diese Anschlüsse und Ausgleichungen sind auch über das übrige Spektrum auszudehnen. Jedes in dieser Weise abgeleitete streng relative System von Normallinien wird sich nur unbedeutend vom Rowlandschen entfernen,

so daß die an den älteren Messungen anzubringenden Korrektionen C stets sehr klein, in vielen Fällen sogar zu vernachlässigen sind.

Für den nach dem oben Gesagten *dringlichsten* Bedarf mögen Besitzer großer Gitterspektrographen zunächst zur Fortsetzung der Kayserschen Eisennormalen ein möglichst stetiges, also gut ausgeglichenes System von Eisenlinien an die folgenden Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens anschließen:

4309,533	4383,709	4466,723	5233,132
4315,246	4391,121	4469,552	5302,501
4325,931	4404,913	4476,193	5434,710
4337,207	4415,285	4484,406	5506,970
4346,726	4427,474	4489,915	5586,965
4352,897	4430,785	4494,741	5615,848
4358,675	4442,507	4736,946	5763,219
4367,744	4447,892	4859,928	6065,695
4369,939	4454,558	5002,057	6230,945
4376,089	4461,824	5083,518	6495,213.

Die ersten Linien dieses Verzeichnisses bis zur Linie λ 4495 wurden aus Kaysers Normalen durch Anbringung der oben erwähnten Korrektion k nach Jewells Beobachtungen erhalten, und sie bilden daher ein mit dem PT-System streng übereinstimmendes, möglichst stetiges System. Für den vorhergehenden Teil des Spektrums λ 3400 bis λ 4300 erhält man die entsprechenden Zahlen ebenfalls durch Anbringung der in Tabelle X meiner früheren Arbeit angegebenen k an den Kayserschen Wellenlängen. Von λ 4737 an beruhen die Angaben der obigen Liste auf den Messungen von Perot und Fabry, und sie bilden, falls deren Messungen fehlerfrei sind, schon ein streng relatives, an die Kadmiumlinie λ 6438,6911 angeschlossenes System, welches ebenfalls mit den PT streng vergleichbar ist, wenn man letztere durch Anbringung der in meiner Tabelle VII aufgeführten Korrektionen C von ihren Fehlern befreit.

Das auf diese Art aufgestellte System von Normallinien würde, wenn die Zahlen von Perot und Fabry fehlerfrei an die Kadmiumlinie angeschlossen sind, auf der Strecke von $\lambda = 4737$ bis $\lambda = 6495$ schon mit dem definitiven Normalsystem identisch sein, und ebenso würde man an jeder anderen Stelle des Spektrums, sobald ein strenger Anschluß an die Kadmiumlinie entweder direkt oder durch Vermittelung anderer Linien gelingt, ohne weiteres die definitiven Werte der Normalen erhalten.

Potsdam, Astrophys. Observatorium, April 1904.

(Eingegangen am 4. Mai 1904.)

Über Zusatzsensibilisatoren.

Von A. Miethe.

H. W. Vogel hatte bereits sehr früh die Erkenntnis gewonnen, daß die ungünstigen Eigenschaften des Cyanins für die Herstellung rotempfindlicher Platten verbessert werden können, wenn man dasselbe in passender Mischung mit Chinolinrot verwendet. Sein Azalin ist eine solche Mischung.

Vergleicht man spektrographisch Platten, die mit Cyanin in ammoniakalischer Lösung (1 Cyanin, 6000 Wasser, 4000 Alkohol, 10 Ammoniak) angefärbt sind, mit Platten, welche in Azalin (Cyanin 1, Chinolinrot 10, Wasser + Alkohol 10000, Ammoniak 10) gebadet sind, so findet man bei letzteren nicht nur ein durch die Sensibilisierung des Chinolinrots hervorgerufenes Sensibilisierungsband in Grün neben der Wirkung des Cyanins, sondern die Empfindlichkeit der Platte ist auch beträchtlich erhöht und die Neigung zu Schleier- und Fleckenbildung, welche Cyanin allein veranlaßt, sehr vermindert. Ähnlich wirken Eosine bei Gegenwart von Cyanin.

Ich habe dann später gezeigt, daß man die starke Schirmwirkung des bedeutenden Chinolinrotzusatzes vermeiden kann, wenn man einen großen Teil des ursprünglich zugesetzten Chinolinrots durch Glycinrot ausfällt und den so hergestellten, sehr schwach gefärbten Sensibilisator benutzt. (Atel. d. Photogr. 1901. Nr. 1.) Die so gewonnenen Platten sind dann noch bedeutend klarer als Azalinplatten, zugleich auch, wohl wegen der geringeren Farbstoffmenge, die zumal nach gutem Auswaschen zurückbleibt, haltbar. Durch Herabsetzung des Chinolinrotzusatzes konnte ein gleicher Effekt nicht erzielt werden.

Neuere Beobachtungen haben ergeben, daß die Einwirkung von Eosinen und von Chinolinrot, sowie einiger anderer, vielfach nicht einmal für sich sensibilisierender Farbstoffe als Zusätze bei Sensibilisierungen auch für die Isocyanine merkbar und praktisch sehr bedeutungsvoll ist.

Sehr augenfällig ist die günstige Einwirkung des Chinolinrots beispielsweise auf das Methylrotnitrat (Nitrat des Isocyanins aus Chinolinmethyljodid und Chinaldinmethyljodid). Färbt man eine Platte mit Methylrotnitrat (1 : 50000) allein an, so zeigt dieselbe selbst bei schnellem Trocknen schwachen bis mittleren Schleier. Setzt man

das gleiche Bad mit Zusatz von Chinolinrot, oder weniger günstig von Erythrosin, an (Methylrotnitrat 1, Chinolinrot 4, Alkohol 400, Wasser 50000), so erhält man selbst bei langsamer Trocknung nach der Auswaschung *schleierfrei* arbeitende Platten von vortrefflicher Farbenempfindlichkeit und Haltbarkeit. Die Sensibilisierungskurve hat sich dabei der absoluten Höhe der Maxima nach nicht merklich verändert, doch erscheint die Kurve mehr ausgeglichen und die Einzelmaxima treten weniger hervor. Bei Ersatz des Chinolinrots durch Erythrosin tritt die gleiche scheierwidrige Wirkung ein, jedoch ist das Band weniger geschlossen.

Auch beim Äthylrotnitrat (Nitrat des Isocyanins aus Chinolinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat) tritt eine auffallend günstige Wirkung ein, da auch bei langsamer, ungleichmäßiger Trocknung schleierfreie Platten resultieren. Ebenso günstig wirkt Chinolinrot bei Orthochrom und Pinachrom König; diese Sensibilisatoren, welche sonst erhebliche Schleierneigung auf den meisten Platten geben, verlieren diesen Fehler vollkommen, wenn man sie in Gemischen mit entsprechenden Mengen Chinolinrot (1 : 5—1 : 6) anwendet.

Die Verwendung einiger anderer Cyanine und Isocyanine mit sehr weitgehender Rotsensibilisierung wird durch Chinolinrotzusatz erst ermöglicht. So gibt das Nitrat des Äthylcyanins (Chinolin-Lepidin-Äthylcyanin) für sich eine gute Rotwirkung bis 670, dagegen eine breite Lücke bei 535 und starken Schleier sowie fleckige, streifige Platten; wendet man es dagegen mit Chinolinrot an, so resultiert eine hervorragend gute panchromatische Wirkung bei vollkommener Klarheit und guter Gesamtempfindlichkeit. Eine gute Vorschrift ist z. B. folgende:

Äthylcyaninnitrat (1 : 1000 Wasser + Alkohol)	10 ccm,
Chinolinrot (1 : 1000 Wasser + Alkohol) . .	50 „
Wasser	500 „
Ammoniak	3 „

Die Farbenwirkung ist fast vollkommen gleichmäßig und reicht bis 670 $\mu\mu$.

Es erscheint die Wirkung des Chinolinrots mithin bei allen Sensibilisatoren aus der Klasse der Cyanine und Isocyanine günstig und damit die Möglichkeit gegeben, weitere Sensibilisatoren aus dieser Klasse der Praxis zugänglich zu machen.

Photochem. Laborat. d. techn. Hochschule Berlin, 18. Mai 1904.

(Eingegangen am 20. Mai 1904.)



Zentrifugiertes Bromsilber für Bromsilberemulsionen.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson.

(Aus dem Englischen übersetzt von Eugen Englisch.)

Die Zentrifuge ist vor einigen Jahren zur Trennung des Bromsilbers von der Gelatineemulsion empfohlen worden. Der dazu gewöhnlich gebrauchte Apparat besteht hauptsächlich aus einer versilberten Bronzetrommel von etwa 40 cm Durchmesser mit massiven undurchlöcherten Wänden; die Trommel ist an einer von oben bewegten hohlen Säule befestigt. Wenn die Bromsilbergelatineemulsion in dieses schnell rotierende Gefäß einfließt, werden die Bromsilberpartikel vermöge ihres größeren spezifischen Gewichts an die Wände angepreßt, wo sie eine feste Masse bilden, während die lösliche Salze haltende Gelatinelösung das Gefäß nahe der Mitte durch die runde Öffnung im Boden verläßt. Der Vorgang ist dem bei Milchzentrifugen sehr ähnlich.

Die Emulsionsfabrikanten sind über die praktische Bedeutung der Zentrifugiermethode sehr geteilter Meinung, und ich weiß, daß mehr als einer behauptet, niemals gute Erfolge erzielt zu haben. Wenn ich andererseits aus persönlicher Erfahrung spreche, muß ich sagen, daß das richtig hergestellte zentrifugierte Bromsilber mindestens ebensogute Emulsionen gibt, als sie jede andere Methode liefert, und zwar mit einer Regelmäßigkeit und Einfachheit, die die Waschmethode übertrifft. Dafür kann ich kein besseres Beispiel geben, als daß ich erwähne, daß vor wenigen Jahren unter meiner Leitung etwa 100 km Bromsilberpapier von 63 cm Breite fabriziert wurden, welche gleicher Qualität sein mußten, da sie für *einen* Auftrag zu *einem* Zweck und zur Verwendung unter denselben Bedingungen bestimmt waren.

Um eine Zentrifuge erfolgreich benützen zu können, sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen. Außer der unerläßlichen Notwendigkeit, eine vollkommene Maschine zu benützen, deren Geschwindigkeit immer dieselbe sein muß, erwähne ich folgende Bedingungen:

Die Zentrifuge sollte immer bei derselben Temperatur benützt werden. Man stellt dazu die Maschine in einen Raum, der möglichst während aller Jahreszeiten in gleicher Temperatur gehalten werden kann. Man nimmt als Mitteltemperatur besser eine etwas höhere, weil diese im Betrieb leichter regelmäßig zu erhalten ist. Es ist leichter bei kaltem Wetter künstlich zu erwärmen, als bei heißem künstlich zu kühlen. Für die Vereinigten Staaten hat sich eine Arbeitstemperatur von 30—35° als sehr passend erwiesen. Gegen diese Temperatur haben die Arbeiter keine Einwände, besonders wenn der Zentrifugenraum von den anderen Räumen isoliert ist und sie nicht die ganze Zeit der Arbeit in ihm zubringen müssen.

Wenn das Zimmer nicht immer gleichmäßig erwärmt ist, treten große Unterschiede in der Qualität des getrennten Bromsilbers auf,

da die Reifung entweder beschleunigt oder verzögert wird, je nach der Temperatur.

Der Zufluß der Emulsion ist so zu regeln, daß sie mit gleicher Geschwindigkeit fließt und eine gegebene Menge stets in derselben Zeit durch die Maschine läuft. Jede Änderung dieser Geschwindigkeit verursacht die Bildung mehr oder weniger gereiften Bromsilbers, das sich leichter oder schwerer trennt und den Charakter des Endprodukts stark beeinflußt. Der richtige Weg ist der, die ursprüngliche Emulsion in kleinen Mengen zu bereiten und diese in Zwischenräumen von höchstens 30 Minuten durch die Maschine laufen zu lassen; so ist es möglich, zu vermeiden, daß die letzten Teile einer Emulsion viel mehr gereift sind, als die ersten.

Wenn das Bromsilber einmal von der Flüssigkeit getrennt und an die Wände der Trommel angepreßt ist, tritt keine merkbare Änderung in den photochemischen Eigenschaften mehr ein, wahrscheinlich weil es nicht mehr von Salz- oder Ammoniaklösungen umgeben ist, die unter gewöhnlichen Umständen die Reifung verursachen.

Es ist nicht wünschenswert, die Emulsion langsamer durch die Maschine laufen zu lassen, als unbedingt nötig ist, um alles Bromsilber zu trennen, mit Ausnahme jener kleinen Mengen, die durch Zentrifugieren nicht gut getrennt werden können, weil die Teilchen außerordentlich klein sind, oder weil ein Teil des Bromsilbers in kolloidaler Form in der Gelatine bleibt, oder in der Salz- oder Ammoniaklösung gelöst ist. Die praktische Erfahrung allein hat die Regeln für jede Art von Emulsion festzustellen. Wenn das Bromsilber durch Zentrifugieren von der Emulsion getrennt und an den Trommelwänden angelagert ist, wird es fester und fester gegen diese gepreßt und nach genügend langer Zeit nimmt es physikalische Eigenschaften an, die seine Zerkleinerung erschweren und es zur Wiedereinlagerung in Gelatinelösung ungeeignet machen. Meine eigene Erfahrung hat auch gezeigt, daß sich die photochemischen Eigenschaften des so hart gepreßten Bromsilbers geändert haben, derart, daß es für photographische Zwecke wertlos geworden ist. Das ist einer der Gründe, weshalb die in einem „Lauf" getrennte Bromsilbermenge nicht größer sein sollte, als die Erfahrung für jede Emulsion als höchstmögliche erwiesen hat. In der Praxis lasse ich die 5 kg Silbernitrat entsprechende Emulsionsmenge in einer Operation durch die Maschine laufen, worauf die Zentrifugentrommel entleert wird.

Die ersten Zentrifugen waren aus Bronze hergestellt, die stark silberplattiert waren, und die meisten Maschinen, welche heute benützt werden, sind dieser Art. Die Silberplattierung bedingt aber eine ernstliche Gefahr wegen der möglichen Unregelmäßigkeiten in der Qualität des Bromsilbers. Wo immer die Silberplattierung verletzt ist und die Bronze der Einwirkung der Emulsion unterliegt, kann ein leichtes Anätzen stattfinden, wenn die Emulsion Ammoniak oder Ammoniaksalze enthält. Galvanische Wirkungen und Elektrolyse sind die Folge und geheimnisvolle Fehler der Emulsion das Resultat. In einzelnen Fällen geht die elektrolytische Wirkung so weit, daß sie kleine Löcher im Trommelmetall verursacht. Vor einigen Jahren kam ich zum Schluß,

daß die einzige Zentrifugentrommel für die Bromsilbertrennung die aus reinem Silber hergestellte sei, oder was weniger teuer und ebensogut ist, daß sie aus einer Bronzetrommel bestehen müsse, die innen mit einem reinen Silberblatt ausgelegt sein müsse.

Bei der gewöhnlichen Trommelkonstruktion wird der Bodendeckel aufgeschraubt und jedesmal, wenn der Deckel auf- oder abgeschraubt wird, wird mechanisch etwas Metall abgerieben, wodurch nach einiger Zeit das Bronzemetall der schnellen Korrosion überliefert wird. Das Schraubengewinde nützt sich ab, und es kommt oft vor, daß der Deckel wegfliegt, wenn die Maschine in Bewegung ist, was nicht nur sehr gefährlich ist, sondern auch die ganze Arbeit nutzlos macht. Es ist daher viel besser, den Deckel durch Bolzen und Muttern zu befestigen.

In der Zentrifuge von der Gelatine getrenntes Bromsilber enthält stets größere oder kleinere Mengen organischer gelatinöser Substanz. Man kann diese auf ein Minimum bringen, wenn man das zuerst getrennte Bromsilber mit heißem Wasser in einem Mörser verreibt und noch einmal durch die Maschine laufen läßt. Wird diese Operation mehrmals wiederholt, so kann fast alle organische Substanz ausgeschaltet werden.

Für praktische Zwecke ist es weder nötig noch wünschenswert, die Reinigung des Bromsilbers zu weit zu treiben. Nach meiner Erfahrung gibt im Gegenteil einmal zentrifugiertes Bromsilber befriedigendere Emulsionen, als wenn es mehrmals behandelt worden ist.

Mit einiger Erfahrung mit der Zentrifuge kann man die Qualität der künftigen Bromsilberemulsion nach dem Zustand des getrennten Bromsilbers in der Trommel beurteilen. Ein weicher Niederschlag, der leicht an den Fingern haftet und sich fettig anfühlt, ist die Anzeige eines dichten und etwas „unempfindlichen" Bromsilbers; ein harter und trockener Niederschlag weist auf die entgegengesetzten Eigenschaften.

Ich fand es günstig, den Bromsilberniederschlag einer oberflächlichen Waschung zu unterziehen, um jeden Überschuß anhaftender Gelatinelösung zu entfernen. Dadurch werden die meisten organischen Stoffe, Ammoniak und gelöste Salze entfernt. Am besten vollzieht man diese Arbeit, indem man nach der letzten Portion Emulsion eine bestimmte Menge lauwarmes destilliertes Wasser durch die Maschine laufen läßt. Wenn die Maschine endgültig stillsteht, wird alles übrigbleibende Wasser sorgfältig weggegossen und abgeleitet, indem man die Trommel einige Sekunden aufrecht hält, worauf der Deckel entfernt werden kann.

Eine praktische Art, den Bromsilberniederschlag zu entfernen, ist die, eine breite und feste Hornspachtel zu verwenden. Etwas Bromsilber haftet fest an den Wänden, aber es kann durch leichtes Reiben mit einem Stück reinem schwarzem Paragummi entfernt werden, wobei man achtgibt, daß die anklebende Masse gleichzeitig mit etwas lauwarmem Wasser benetzt wird. Wenn man vorsichtig vorgeht, wird man kaum Bromsilberverluste haben.

Die zur Lostrennung des Bromsilbers gebrauchte Wassermenge ist

von der gesamten Wassermenge, die zur Gelatine später bei Fertigstellung der Emulsion hinzugefügt wird, abzuziehen.

Ich fand es praktisch, das so abgesonderte Bromsilber in irdenen Gefäßen längere Zeit aufzubewahren. Jedes Gefäß trug ein Schild, auf dem der Tag der Herstellung des Bromsilbers, seine Menge, seine Eigenschaften vollständig angegeben waren. Ich konnte so eine Auswahl verschieden gereifter Bromsilbersorten fertig zum augenblicklichen Gebrauch halten. Durch Mischen der verschiedenen Sorten mit der nötigen Gelatine lassen sich in sehr kurzer Zeit fast alle Sorten Emulsionen bereiten. Wer jemals Bromsilberemulsionen gemacht hat, wird die ungeheure Vereinfachung verstehen, die durch dieses Verfahren in die peinliche Operation gebracht wird.

Ich machte mehrere Versuche, wie lange das so getrennte Bromsilber ohne merkbare Veränderung haltbar sei. Bei einigen Versuchen konnte ich zwei Jahre alte Proben verwenden. Die einzige Veränderung war eine kleine Empfindlichkeitserhöhung und ein kleiner Verlust an Dichtigkeit.

Bei dem für Bromsilberpapiere verwendeten Bromsilber ist selbst nach drei oder vier Monaten sehr wenig Veränderung des fertig gemachten Bromsilbers zu merken. Ich rate, das Produkt nicht in zu heißen Räumen zu halten, oder in Räumen, die schädliche Gase enthalten. Ein kühler Keller oder besser ein Eisschrank sind die geeigneten Aufbewahrungsorte für das empfindliche Produkt. Es ist notwendig, daß die Bromsilbermasse feucht gehalten werde und unter keinen Umständen eintrockne; sonst scheint sie allotrope Umwandlungen zu erleiden, durch welche die photochemischen Eigenschaften in unangenehmer Weise verändert werden. Es ist ferner äußerst wichtig, die letzten Spuren Ammoniak durch Waschen wegzunehmen, wie oben beschrieben wurde.

Wenn Ammoniak oder lösliche Salze vorhanden sind, hat das Bromsilber die Neigung zu reifen, bis es für photographische Zwecke wertlos geworden ist. Das hat seine wahrscheinliche Ursache in der leicht lösenden Wirkung von Ammoniak oder der Salze auf Bromsilber, wobei physikalische Veränderungen in der Größe und der allgemeinen Natur der Bromsilberkörner erleichtert werden.

Das Wiedereinlagern des zentrifugierten Bromsilbers in Gelatine ist nicht immer ganz leicht und muß mit großer Sorgfalt geschehen. Ich kann folgende Methode empfehlen:

Zuerst löse man alle Gelatine in möglichst wenig Wasser und halte den Rest des Wassers so warm, als es die Hand ertragen kann. Man bringt das Bromsilber in einen Porzellanmörser, den man im Winter durch etwas warmes Wasser erwärmt hat, damit die Masse nicht erstarrt. Wurde das Bromsilber im Vorrat gehalten und unter Wasser aufbewahrt, gieße man dieses Wasser ab und notiere seine Menge, um es später durch dieselbe Menge bei der Fertigstellung der Emulsion zu ersetzen.

Nun gieße man das heiße Wasser auf das Bromsilber und zerbreche die Klumpen desselben durch leichtes Bearbeiten mit dem Pistill.

Nach einiger Zeit wird sich das Material genügend verteilen, um eine schwache rotierende Bewegung des Pistills zuzulassen, dessen oberes Ende man mit Daumen, Zeigefinger und Mittelfinger hält und auf diese Weise mit dem unteren Teil eine Kreiselbewegung ausführt. Starkes Reiben sollte vermieden werden, weil dabei die Bromsilberteilchen verändert werden und „schleierige“ Emulsionen liefern können. Nach einigen Minuten wird man die großen Klumpen im Mörser verschwinden fühlen. Sobald dies erreicht ist, lasse man die Flüssigkeit etwa 30 Sekunden bewegungslos stehen und gieße dann die milchige Flüssigkeit vorsichtig in die heiße Gelatinelösung, wobei man stark umrührt und darauf achtet, daß nur die wohlsuspendierten Bromsilberteile abgegossen werden, während die gröberen und schwereren Körner im Mörser zurückzubleiben haben. Man fügt wieder Wasser hinzu und wiederholt die ganze Manipulation mehrmals, bis alles Bromsilber fein verteilt in Wasser schwebt und in die Gelatine gegossen ist. Es ist unnötig zu sagen, daß während dieser ganzen Zeit die Gelatinemischung umzurühren ist, um die vollständige Einlagerung der Körner zu erleichtern.

Es wird fast immer vorkommen, daß etwas „sandiges“ Bromsilber auf dem Boden des Mörsers zurückbleibt, das sich der Suspension widersetzt. Dieses grobe Material sollte als schädlich für eine gute Emulsion betrachtet werden und ist daher wegzulassen; bei einem gut geleiteten Versuch ist die Menge dieses groben Bromids stets sehr klein, und der daraus entstehende Verlust ist zu gering, um erwähnt zu werden.

Wie ich oben gesagt habe, lassen sich verschiedene Arten Bromsilber, „empfindliches“ und „unempfindliches“, in verschiedenen Verhältnissen mischen, um irgend einen beliebigen Effekt hervorzubringen. Was die Menge Gelatine und Wasser angeht, so können diese in weiten Grenzen variieren, je nach dem Zweck, für den die Emulsion bestimmt ist, und hier hängt alles von der speziellen Formel jedes Fabrikanten ab.

Wenn man die obige Methode anwendet, können außerordentlich große Mengen Bromsilberemulsion gleichzeitig hergestellt werden.

Zentrifugierte Bromsilberemulsionen haben den großen Vorteil, daß sie tatsächlich stets dieselbe chemische Zusammensetzung haben, was bei den anderen Emulsionen gewöhnlich nicht der Fall ist, da diese wechselnde Mengen unentfernter Salze oder Ammoniak enthalten, zusammen mit unbekannten Produkten der teilweise zersetzten Gelatine.

Nach meiner Erfahrung haben Papiere, Platten oder Films, die mit zentrifugierter Emulsion hergestellt sind, im allgemeinen größere Haltbarkeit, als die mit gewaschenen Emulsionen überzogenen Präparate.

Unter sonst gleichen Umständen erstarrt eine zentrifugierte Emulsion leichter als eine gewaschene, weil ihre Gelatine frisch zugefügt wird und keine Gelegenheit gehabt hat, chemischen Einflüssen während des „Reifens“ und Waschens zu unterliegen.

Durch die oben beschriebene Zentrifugiermethode wird der Fabrikant ganz unabhängig von der Qualität des Wassers, das beim Waschprozeß gebraucht wird. Jedermann weiß, daß beim Waschprozeß das Wasser einen erheblichen Einfluß auf die Emulsion hat, deren Endresultat von

der chemischen Zusammensetzung, bakteriologischen und mechanischen Bedingungen des Wassers abhängt und von der Temperatur desselben beeinflußt wird. Alle diese Umstände können besonders im Sommer Unregelmäßigkeiten der Fabrikation und finanzielle Verluste bedingen.

(Eingegangen am 5. August 1903.)

Über Entwicklung bei Tageslicht.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Seit langem suchte man beim Entwickeln den Gebrauch der Dunkelkammerlampe mit ihren gefärbten Scheiben zu vermeiden. Erstens ist es ziemlich schwer, im Handel Gläser zu finden, die nur praktisch inaktinische Strahlen durchlassen, und dann erleuchtet auch eine solche Lampe nur sehr schwach.

Die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden bestanden darin, entweder die Emulsion der Platte mit einem inaktinischen Farbstoff dem Entwickler zuzugeben. So färbt Ludwig[1]) die Platte, vordem er sie in den Entwickler gibt, mit einer Lösung von Croceïn 3B (Farbstoff, der die Gelatine nicht dauernd färbt), so daß das in der Emulsion enthaltene Silberhaloid durch das Croceïn gegen die aktinischen Strahlen geschützt ist. Die Ludwigsche Methode ist das Coxinverfahren.

Die einfachste und auch älteste Methode besteht darin, dem Entwickler eine Substanz zuzusetzen, die, ohne die Gelatine dauernd zu färben, imstande ist, das Bad so zu färben, daß die aktinischen Strahlen vollständig genug absorbiert werden, um die lichtempfindliche Platte nicht mehr zu beeinflussen. Trotz ihrer Einfachheit konnte sich die Methode noch nicht in der Praxis einbürgern, und zwar deshalb nicht, weil es schwierig ist, Farbstoffe zu finden, die den vielen geforderten Bedingungen entsprechen. Solche Farbstoffe müssen mit den Entwicklern so gefärbte Lösungen ergeben, daß die aktinischen Strahlen absorbiert werden, sie dürfen die Gelatine nicht dauernd färben und dürfen außerdem weder Schleier noch die Zerstörung des latenten Bildes verursachen. Auch sollen sie beim Entwickeln die Finger nicht beflecken.

Die Nichtfixierung des Farbstoffes in der Gelatine muß eine absolute sein, wenn es sich um die Entwicklung von Papieren handelt. Schließlich muß man die Farbstoffe mit allen Entwicklern anwenden können, ohne daß ein Niederschlag entsteht oder ihre Farbe durch die Entwicklersubstanz selbst oder durch die Zusätze (Natriumsulfit, Alkali) merklich verändert wird. Wir haben methodisch unter den verschiedensten Farbstoffen des Handels diejenigen gesucht, die vorstehende Bedingungen am

1) Patent Nr. 318193 vom 18. Juni 1903.

vollkommensten erfüllen, wir mußten jedoch konstatieren, daß kein einziger sie vollständig realisiert. Die Farbstoffe mit Eigenschaften, die den angeführten am nächsten kommen, sind Croceïn écarlate 3 B, Phenoflavin, Ponceau 6R, Uranin und Tartrazin. Keine von ihnen besitzt die geforderten Eigenschaften in dem Maße, daß er zum Entwickeln von photographischen Papieren verwendet werden könnte. Alle färben das Papier und schaden so der Brillanz des Bildes.

Wir suchten ebenfalls Substanzen, die keine Farbstoffe sind, jedoch die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers, ohne auf das latente Bild einzuwirken, so herabsetzen, daß eine Entwicklung bei Tageslicht ohne Zusatz eines Farbstoffes möglich ist. Obwohl wir eine große Anzahl Substanzen (namentlich die verschiedenen oxydierenden und reduzierenden Körper) ausprobierten, konnten wir keine einzige finden, die diese Eigenschaft besitzt.

Wir versuchten es nun mit gefärbten Verbindungen, die jedoch keine eigentlich färbenden Eigenschaften besitzen. Nachdem wir eine ganze Reihe solcher Körper durchprobiert hatten, fanden wir endlich in den in Natriumsulfitlösungen gelösten Pikraten ein Material, das gefärbte, aber nicht färbende Lösungen, die die aktinischen Strahlen absorbieren, ergab.

Um eine genügende Substanzmenge in Wasser lösen zu können, wählten wir die löslichsten Pikrate, die zu gleicher Zeit nicht durch Natriumsulfit gefällt werden. Natrium-, Ammonium- und Magnesiumpikrat erfüllen am besten diese Bedingungen. (Ammoniumprikat ist praktisch nicht verwendbar, da es dichroitischen Schleier hervorruft.) Natriumpikrat ergibt ebenso gute Resultate, wie Magnesiumpikrat; da jedoch zu seiner Herstellung Soda nötig ist, und mit diesem Alkali schwer ein völlig neutrales Pikrat zu erhalten ist, haben wir das Magnesiumpikrat ihm vorgezogen.

Anstatt das Magnesiumpikrat den Entwicklerlösungen direkt zuzugeben, schien es uns einfacher zu sein, es in trockenem Zustande mit einer entsprechenden Menge wasserfreien Natriumsulfit zu mischen und so ein Produkt herzustellen, das zur Bereitung der Entwickler als Ersatz des Natriumsulfits dienen kann. Auf solche Weise ist es möglich, zum Entwickeln bei Tageslicht genügend gefärbte Lösungen zu bereiten, ohne eine größere Anzahl Substanzen, als zur Bereitung eines gewöhnlichen Entwicklers nötig sind, abwägen zu müssen.

Wir bestimmten nun das Verhältnis zwischen Magnesiumpikrat und Natriumsulfit, das Mischungen ergibt, welche mit den verschiedenen Entwicklern des Handels angewendet werden können.

Die Mischung, die mit den meisten Entwicklern die besten Resultate ergibt, enthält:

100 Teile wasserfreien Natriumsulfits mit 50 Teilen Magnesiumpikrat.

Gewisse Entwickler werden jedoch hiermit so intensiv gefärbt, wenn so viel Chrysosulfit zugegeben wird, daß die Lösung genug Sulfit enthält, daß das Erscheinen des Bildes nicht mehr gut beobachtet werden kann. Mit solchen Entwicklern wenden wir folgende, an Magnesiumpikrat ärmere Mischungen an:

100 Teile wasserfreies Natriumsulfit,
15 Teile Magnesiumpikrat.

Der Mischung haben wir den Namen *Chrysosulfit* gegeben und bezeichnen die an Pikrat reichere Mischung mit Chrysosulfit Nr. 1, die ärmere mit Chrysosulfit Nr. 2.

Herstellung der Entwickler mit Chrysosulfit.

Wir stellen die Chrysosulfitentwickler her, indem wir einfach in dem Entwicklerrezept das Natriumsulfit durch Chrysosulfit ersetzen. Durch Versuche bestimmten wir die für die gebräuchlichsten Entwickler des Handels nötigen Chrysosulfitmengen. *Chrysosulfit Nr. 1* wird mit folgenden Entwicklern verwendet: Metochinon, Hydrochinon, Metol, Pyrogallol, Edinol, Eikonogen, Adurol, Ortol und Brenzkatechin.

Chrysosulfit Nr. 2 dient für Diamidophenol, Paramidophenol, Hydramin, Glycin.

Die vollständigen Entwicklerrezepte sind dann die folgenden:

Mit Chrysosulfit Nr. 1.

Metochinon.

Wasser	1000 ccm
Metochinon	9 g
Chrysosulfit Nr. 1 . .	60 g
Aceton	30 ccm

N.B. In allen Metochinonentwicklerrezepten kann man das Natriumsulfit durch die gleiche Menge Chrysosulfit Nr. 1 ersetzen.

Hydrochinon-Metol

in zwei Lösungen.

A) Wasser	500 ccm
Metol	2,5 g
Chrysosulfit Nr. 1 .	60 g
Hydrochinon . . .	4,5 g
B) Wasser	500 ccm
Wasserfreies Natriumkarbonat . . .	35 g

Zum Gebrauch mischt man 100 ccm A) mit 100 ccm B).

Hydrochinon

in einer Lösung.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 1 . .	40 g
Hydrochinon	10 g
Wasserfreies Natriumkarbonat	56 g

In zwei Lösungen.

A) Wasser	500 ccm
Hydrochinon . . .	10 g
Chrysosulfit Nr. 1 .	60 g
B) Wasser	500 ccm
Wasserfreies Natriumkarbonat . . .	70 g

Man mischt gleiche Teile von A) und B) miteinander.

Metol

in zwei Lösungen.

A) Wasser	500 ccm
Chrysosulfit Nr. 1 .	40 g
Metol	5 g
B) Wasser	500 ccm
Wasserfreies Natriumkarbonat . . .	15 g

Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile von A) und B).

Pyrogallol

in zwei Lösungen.

A) Wasser	500 ccm
Chrysosulfit Nr. 1 .	100 g
Pyrogallol	20 g
B) Aceton.	

Zum Gebrauch mischt man 50 ccm von A) und 150 ccm von Wasser mit 20 ccm Aceton.

Edinol.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 1	60 g
Edinol	10 g
Dreibasisches Natriumphosphat	60 g

Eikonogen.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 1	30 g
Wasserfreies Natriumkarbonat	40 g
Eikonogen	10 g

Adurol
in zwei Lösungen.

A)	Wasser	500 ccm
	Chrysosulfit Nr. 1	50 g
	Adurol	8 g
B)	Wasser	500 ccm
	Wasserfreies Natriumkarbonat	35 g

Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile von A) und B).

Ortol.

Wasser	1000 ccm
Ortol	7 g
Chrysosulfit Nr. 1	60 g
Wasserfreies Natriumkarbonat	40 g

Brenzkatechin.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 1	40 g
Brenzkatechin	15 g
Wasserfreies Natriumkarbonat	40 g

Mit Chrysosulfit Nr. 2.

Diamidophenol.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 2	30 g
Diamidophenol	10 g

Hydramin.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 2	16 g
Ätzlithium	3 g
Hydramin	5 g

Glycin
in zwei Lösungen.

A)	Glycin	15 g
	Wasser	500 ccm
	Chrysosulfit Nr. 2	60 g
B)	Wasser	500 ccm
	Kaliumkarbonat	40 g

Zum Gebrauch mischt man gleiche Teile von A) und B).

Paramidophenol.

Wasser	1000 ccm
Chrysosulfit Nr. 2	75 g
Ätzlithium	5 g
Paramidophenol	10 g

Gang der Entwicklung.

1. Entwicklung sehr lichtempfindlicher Platten und Films.

A) *Entwicklung bei künstlichem Licht.* Man nimmt genügend Entwickler, so daß die Platte mit einer ungefähr 1,5 cm hohen Lösungsschicht bedeckt wird (für eine 9 × 12 Schale ungefähr 200 ccm Entwicklerbad).

Die Platte wird in der Dunkelkammer aus der Kassette herausgenommen und kommt direkt in den Entwickler. Hat man keine Dunkelkammerlampe zur Verfügung, so arbeitet man im Dunkeln.[1])

Sobald die Platte in dem Bade liegt, kann man bei Licht weiterentwickeln. Man stellt sich je nach der Natur der angewendeten Lichtquelle näher oder weiter von derselben weg. Die Distanz beträgt bei Kerzenlicht ungefähr 50 cm, bei Gaslicht (Schmetterlingsbrenner) 1 m, bei einer gewöhnlichen Petroleumlampe 75 cm und bei elektrischem Glühlicht (15 Kerzen) 1,50 m.

Anmerkung. „Beim Entwickeln sehr empfindlicher Platten entwickelt man nicht bei den angegebenen Entfernungen, sondern stellt sich am besten, Rücken gegen die Lichtquelle, in eine wenig erleuchtete Ecke des Laboratoriums. Man gehe nur bis zu der oben erwähnten Distanz heran, um das Erscheinen des Bildes zu beobachten."

Während der Entwicklung bewege man langsam die Schale hin und her, so daß das Bad die Platte immer vollständig bedeckt. Die oben angegebenen Entwicklerrezepte wurden so gewählt, daß die Gesamtdauer der Hervorrufung fünf Minuten nicht überschreitet. Nach zwei Minuten langer Entwicklung kann man, ohne Schleier zu riskieren, die Platte zwei bis drei Mal aus dem Bade nehmen (immer Rücken gegen die Lichtquelle), um sie rasch während drei Sekunden in der Durchsicht zu kontrollieren.

Diese Kontrolle wird für die verschiedenen Lichtquellen bei folgenden Entfernungen vorgenommen: Kerze 1 m, Petroleumlampe 1,50 m, Gaslicht 2 m, elektrische Lampe 5 m.

Durch Hinterhalten einer Gelbscheibe kann man diese Distanzen merklich vermindern.

Fixieren und Waschen. Nach beendigter Entwicklung wird die Platte (Rücken gegen die Lichtquelle) aus dem Bade herausgenommen, unter dem Wasserhahne rasch abgewaschen und schließlich, wie gewöhnlich, fixiert und gewässert.

Entwicklung bei natürlichem Licht. Die künstlichen Lichtquellen können durch Tageslicht unter der Bedingung ersetzt werden, daß direktes Sonnenlicht nicht in den Operationsraum dringt und daß die Fenster mit Vorhängen versehen sind. Man nimmt die Entwicklung (Rücken dem Lichte zugekehrt) in einer möglichst weit von den Fenstern abgelegenen Ecke vor. Ein Kontrollieren der Entwicklung in der Durchsicht ist nur dann möglich, wenn man eine vertikale Glasschale anwendet. Die Einführung der Platte in den Entwickler, das Waschen und Fixieren wird wie oben ausgeführt.

---

1) *Improvisierte Dunkelkammerlaterne.* Man kann sich leicht eine inaktinische Lampe herstellen, indem man vor eine Kerze eine ungefähr 1 l fassende Flasche stellt, die man mit einer 5 %igen Chrysosulfitlösung Nr. 1 gefüllt hat. Rechts und links werden ebenfalls solche mit Chrysosulfitlösung gefüllte Flaschen dicht an die erste herangestellt. Beim Herausnehmen der Platte aus der Kassette dreht man der Lichtquelle den Rücken zu.



2. Entwicklung von Diapositiven (langsam arbeitende Platten).

Für die Entwicklung der Diapositivplatten braucht man, infolge ihrer geringen Lichtempfindlichkeit, nicht mehr Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, als für die der Bromsilberpapiere (siehe weiter unten). Für Diapositive mit schwarzem Ton verwendet man dieselben Entwicklerrezepte, wie die weiter unten für Bromsilberpapiere angegebenen.

3. Entwicklung von Bromsilberpapieren.

A) *Bei künstlichem Licht.* Folgende zwei Entwicklerrezepte haben uns mit Bromsilberpapieren gute Resultate ergeben:

Metochinonentwickler.

Wasser	100 ccm
Metochinon	0,9 g
Chrysosulfit Nr. 1	6 g
Aceton	3 ccm

10 $^0/_0$ige Bromkaliumlösung. Einige Tropfen.

Diamidophenolentwickler.

Wasser	100 ccm
Chrysosulfit Nr. 2	3 g
Diamidophenol	1 g

10 $^0/_0$ige Bromkaliumlösung. Einige Tropfen.

Die einzige Vorsichtsmaßregel, die man beim Entwickeln beobachten muß, ist die, die Ecken des Papieres am Boden der Schale festzuhalten, um ein Schwimmen des Bildes zu vermeiden. Alle oben angegebenen Lichtquellen können benutzt werden, ohne daß die für die Entwicklung der Platten nötigen Distanzen eingehalten werden müssen. Man gehe nahe genug an die Lichtquelle heran, um leicht die Entwicklung kontrollieren zu können.

Man belichte die Papiere reichlich, damit die ganze Operation des Entwickelns nicht länger als 40—50 Sekunden dauert. Das Einlegen der Papiere in den Entwickler wird geradeso wie das der Platten vorgenommen.

B) *Bei Tageslicht.* Man verfahre genau so wie bei den Platten. Man sehe namentlich darauf, das Papier an den Ecken auf dem Boden der Schale festzuhalten. Nach raschem Wässern wird bei Tageslicht in einem mit etwas Chrysosulfit orange gefärbten Fixierbad fixiert. Nach dem Fixieren wird, wie gewöhnlich, gut gewässert, bis der Rücken des Papiers vollständig weiß ist.

Die Mischungen von Natriumsulfit mit den Pikraten, namentlich mit dem Magnesiumpikrat, ergeben gefärbte, wässerige Lösungen, die die aktinischen Strahlen praktisch absorbieren und leicht eine Kontrolle der Entwicklung gestatten. Solche Lösungen, die weder die Gelatine noch das Papier dauernd färben und auch die Finger nicht beflecken, besitzen also alle Vorteile, die man suchte, um die Tageslichtentwicklung möglich zu machen.

(Eingegangen am 28. November 1903.)

Kleine Mitteilungen.

Bemerkung über Empfindlichkeitsbestimmung.

Die Sensitometrie ist das Schmerzenskind der wissenschaftlichen Photographie. Nur in den allerdings für die wissenschaftliche Anwendung besonders wichtigen, aber seltenen Fällen, liefert sie einwandfreie Resultate. Nämlich immer dann, wenn dasselbe Material, derselben Herkunft und Herstellungsweise, womöglich derselben Emulsion oder wenn wenigstens dieselbe Plattensorte verglichen wird. Da gibt die Bestimmung wirklich an, welche verhältnismäßigen Energiemengen von der Schicht absorbiert werden, um den Schwellenwert zu erreichen. Etwas anderes läßt sich eben unter „Empfindlichkeit" nicht verstehen. Hier ist aber das Reflexionsvermögen der Platten stets dasselbe; dies hört natürlich auf, wenn man zwei Plattensorten vergleicht. Da läßt sich nun keineswegs sagen, daß verhältnismäßig gleiche Lichtmengen zur Überwindung der Induktion in der Schicht bleiben, es müßte denn das Reflexionsvermögen zuerst bestimmt und das Absorptionsvermögen bekannt sein. Dann ließe sich in wissenschaftlichem Sinne sagen, die eine Emulsion sei empfindlicher als die andere. Leider können wir die in Wärme umgewandelte Energie nicht messen, wie Bunsen & Roscoe beim Chlorknallgas, und mit diesem Fehler wird jede Bestimmung behaftet sein. Man denke nur auch an die großen Abweichungen, die verschiedene spektrale Zusammensetzung des Lichts bewirkt und z. B. nach Eder das Empfindlichkeitsverhältnis orthochromatischer Platten hinter dem Blaufilter zu der hinter dem Grünfilter wie 6 : 1 ergeben kann bei der Scheinerlampe, aber wie $^1/_2$: 1 bei Tageslicht. Mit solchen Bestimmungen kann der praktische Photograph was anfangen, wissenschaftlich ist damit nichts erreicht. Wenn man vollends verschiedene Körper vergleicht, etwa Chlorsilber und Bromsilber, so ist eine solche Bestimmung wissenschaftlich absolut wertlos, und wer daraus behauptet, das eine sei empfindlicher, der verwechselt eben wissenschaftliche Begriffe mit praktischen Vorstellungen.

Das sind für jeden Physiker alte Sachen, aber „wirkliche Fachkreise" scheinen über diese Fragen noch sehr der Aufklärung bedürftig. Darum mag diese Notiz hier einen bescheidenen Platz finden.

E. Englisch.

Referate.

Emission und Absorption des Lichts. Spektralanalyse.

A. Fowler u. **H. Payn.** Über die Spektra metallischen Bogenlichts in luftleeren Glocken. (Proc. Roy. Soc. Vol. LXII. Nr. 482.)

Bei vermindertem Druck (1—2 mm) finden die Verf., daß einige Banden, von Liveing und Dewar einer Wasserstoffmagnesiumverbindung zugeschrieben, auffallend verstärkt werden.

Für verschiedene Metalle sind die merkwürdigsten Tatsachen die folgenden:

Magnesium. Das Band, bei 5007,5 anfangend, wird vermindert, während die sogenannten „Hydrid"- (einer Wasserstoffverbindung zugeschriebenen) Banden bei 5618, 5210 und 4849 stark erhöht erscheinen.

Zink. Größtenteils verschwinden die Linien im Gebiet von *D* bis *K*, oder ihre Intensität wird vermindert; das Triplet aber bei $\lambda\lambda$ 4810,71, 4722,26, 4680,38 erscheint wie starke, doch engere Linien. Wie bei Mg gibt es einen Beweis, daß die Kaneelierung, resp. die verstärkten Linien nicht in demselben Gebiet der Bogen erzeugt werden.

Ca. Die Erscheinungen gleichen jenen bei Zink; Kaneelierungen sind nach dem Blau zu vorhanden, die mit jenen der Cd-Bogen in Wasserstoff übereinstimmen.

Fe. Bei den Eisenbogen ist nur wenig Unterschied zu bemerken.

Zusammenfassung. Die Verf. schließen die Änderungen seien die Folge der Gegenwart des aus den erhitzten Stäben befreiten Wasserstoffs, dessen Atmosphäre in der Tat dieselben Linien wie verminderter Druck steigert. S. E. Sheppard.

H. E. Armstrong und **I. M. Lowry.** Über die Lumineszenz und deren Beziehung auf die Radioaktivität. (Proc. Roy. Soc. Vol. LXII. Nr. 482.)

Bekanntlich erleuchten sich viele Kristalle, wenn man sie stark zerreibt oder zermahlt; das nennt man Tribolumineszenz. Zunächst beziehen die Verf. das Leuchten dieser Art bei dem Saccharin, Menthylphenylformylessigsäure und anderen Körpern auf ihre Fähigkeit, in zwei isodynamischen Formen zu bestehen (vgl. auch Tschugaeff, Ber. 1901. V. 34. S. 1820). Zum Beispiel für Saccharin

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} \right\rangle NH \rightleftarrows C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C \cdot OH \\ SO_2 \end{matrix} \right\rangle N.$$

Weiter ist die Tribolumineszenz bei drei Kampherabkömmlingen, die in verschiedenen tautomeren Formen zu bestehen vermögen, zu finden, namentlich bei

$$C_8H_{13}Br \left\langle \begin{matrix} CH \cdot NO_2 \\ | \\ CO \end{matrix} \right. , \qquad C_8H_{14} \left\langle \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C:NOH \end{matrix} \right. , \qquad C_8H_{14} \left\langle \begin{matrix} CHBr \\ | \\ CO \end{matrix} \right. ,$$

(1.) π-Bromnitrokampher. (2.) Kampheroxim. (3.) α-Bromkampher.

aber nicht, der Theorie gemäß, bei α-Chloro-α-bromkampher

$$C_8H_{14} \left\langle \begin{matrix} CClBr \\ | \\ CO \end{matrix} \right. .$$

Die Verf. betrachten das Leuchten als den Ausdruck des Energieverlustes bei einem Übergehen nach einem System niederen Potentials.

Bei der *Fluoreszenz*, resp. der *Phosphoreszenz* sehen sie ein System, das elektrolytischer (im Armstrongschen Sinne) Verschiebung durch Licht kurzer Wellenlänge fähig ist; die Umkehrung der Zustände befreit die Energie nur langsam aus einem zähen System.

Radioaktivität. Diese Eigentümlichkeit des Radiums und anderer Körper betrachten die Verf. nur für eine Art Fluoreszenz, d. h. eine Umwandlung bisher unerkannter Strahlen; das Thorium und Th X von Rutherford und Soddy seien nur isodynamische, resp. gleichgeltende Formen des Thoriums.

(Man soll aber erwähnen, daß Crookes Kristalle des Saccharins und anderer Körper zerrieben hat, ohne irgend eine Wirkung auf ein Elektrometer bemerken zu können, was allerdings die Radioaktivität ausschließt. Der Ref.) S. E. Sheppard.

Umwandlungserscheinungen des Lichts.

A. H. Pfund. Über die Selenzelle. (Phil. Mag. Vol. 7. Nr. 37. S. 26.)

1. Die Selenzelle wurden aus höchstgereinigtem Selen, zu welchem man verschiedene Selenide der Metalle beigefügt hatte, gebildet. Es wurde die Empfindlichkeit für eine Reihe von Wellenlängen festgestellt, wobei Verf. findet, daß das Energiemaximum (bei 0,7 μ) unverändert bleibt; dessen Lage scheint demnach dem Selen herzurühren.

2. Es wurde gezeigt, daß bei einer von Dunkel ins Licht und zurück genommenen Selenzelle der Widerstand sich verändert, ob die Zelle von einem Strom durchflossen wird oder nicht.

3. Daher wird geschlossen, daß Licht unmittelbar auf das Selen selbst wirkt, viel mehr als auf die Selenide; der Mechanismus der Wirkung bleibt jedoch unbekannt. S. E. Sheppard.

Theorie photographischer Vorgänge.

John Sterry. Umkehrung des photographischen Bildes durch Unterexposition. (Phot. Journal XLIII. 290—291. Nov. 1903.)

Manche Formen chemischen Schleiers verschwinden im schwachen Licht. Man kann ein Positiv erhalten mit Belichtungen, die gerade zur Entwickelungschwelle heranreichen, mit $^1/_{30}$—$^1/_{40}$ der Normalexposition. Bedingung: Platte, die ohne Verzögerer schleierte, womöglich AgCl. Mit Verzögerer entstünde ein Negativ. Beide Bilder überlagern sich, daher reine Lichter im Positiv unmöglich. — Der hier verlangte Schleier kann kein anderer sein, als der durch ungenügenden Gelatineschutz hervorgerufene, wie er durch zu langes oder zu häufiges Erwärmen der Emulsion oder zuviel Ammoniak entsteht. Er ist längst von Abney studiert, auch Lüppo-Cramer hat ihn beobachtet, ohne ihn unterbringen zu können. Das übrige ist immer noch rätselhaft. Es müßte auch bei bindemittelfreien Schichten sehr kurze Belichtung eine Empfindlichkeitsverminderung gegen den Entwickler hervorrufen. E. Englisch.

J. Sterry. Die Trennung der Entwicklung in primäre und sekundäre Wirkungen; das Ergebnis auf die Abstufung, und die Theorie des latenten Bildes. (Phot. Journ. Vol. XLIV. Nr. 2. S. 50.)

Zusammenfassung. Wenn man zwischen der Belichtung und der Entwicklung eine empfindliche Schicht in einer den Entwickler zerstörenden Lösung badet, so wird die Abstufung des Negativs gänzlich verschoben; die Änderung hängt sowohl von der Stärke (Konzentration) der Lösung als auch von der Dauer des Eintauchens ab. Es gibt jedoch eine Grenze dieser Wirkung, deren Endergebnis eine ganz neue Abstufung ist, welche beinahe eine richtige Darstellung der Lichteindrücke von dem Schwellenwert bis an das Gebiet der Solarisation, wo letztere bei normaler Entwicklung sich findet, gewährt; das heißt, die Schwärzungskurve ist geradlinig über das normale Solarisationsgebiet hin.

Der Verf. teilt — seiner Theorie gemäß — den Entwicklungsprozeß in zwei verschiedene Wirkungen; a) die Reduktion des lichtaffizierten Haloids, b) die Verstärkung des so gebildeten Silberkeims durch Silber aus den benachbarten Haloidpartikelchen. Er verteidigt diese Ansicht durch den wohlbekannten Abneyschen Versuch, der besteht in der Fortpflanzung eines Lichtbilds von der einen Kollodiumschicht auf eine zweite nichtexponierte Schicht, die über die erstere gelegt wird.

Der Verf. glaubt, daß die oxydierenden Bäder die Abstufung verschieben, indem sie die sekundäre Entwicklung auf irgend eine Art (Gerbung?) beeinflussen. Ferner behauptet er, daß die oxydierenden Lösungen das latente Bild keineswegs zerstören, sondern nur die Entwicklung verzögern.

Verf. gibt Schwärzungskurven nach Hurter und Driffield, welche die verbesserte Abstufung sowie die Verschiebung des Umkehrungspunktes bei der Oxydationsmethode darstellen; man badet die Platten entweder in Kaliumbichromat oder in Permanganatlösung (nach letzterem ist ein Bad Bisulfit zu empfehlen), und wäscht dann nur 2—3 Minuten. Die Konzentration der Bichromat-, resp. Chromsäurelösung kann man beliebig verändern; bei rapiden Platten kann eine Lösung von zehnfacher Konzentration benutzt werden (vergl. Eder, Ref. dieser Zeitschr. Bd. I. Heft 1. S. 35). Verf. betrachtet die Solarisation als das Resultat der Dissoziation des AgBr im Licht, wobei das befreite Brom im Sinne der obigen Theorie gradatim gegen die Entwicklung wirkt.

(Es sei dem Ref. gestattet, zu bemerken, daß die Verschiebung der Abstufung des Negativs nicht bei allen Platten des Handels zu bekommen ist; dies erfahre ich sowohl von einer Privatmitteilung des Herrn Sterry, als auch von meinem Kollegen C. E. K. Mees.)

S. E. Sheppard.

Photographische Optik.

M. von Rohr. Der Verant, ein neues Instrument, um Photogramme vom richtigen Standpunkt zu betrachten. (Phot. Journal XLIII. 279—290. Nov. 1903.)

Die Pupillen sind die Centra der Perspektive. Betrachtet man das Bild aus derselben Entfernung, die die A.P. hatte, so erscheinen alle Winkel absolut richtig. Diese Betrachtungsweise ist aber nur bei langen Brennweiten möglich, bei kurzen müssen Linsen der Akkommodation zu Hilfe kommen. Die seither gebrauchten Linsen entsprachen wenig ihrem Zweck, man ist vor allem nicht gewohnt, ein Bild mit ganz ruhigem Auge zu betrachten, vielmehr zwingt der sehr kleine Bildwinkel des Auges zu einem Schweifen über den Gegenstand. Darum muß das *Rotationszentrum* des Auges, das 11—13 mm hinter der Pupille liegt, mit der A.P. des Aufnahmeobjektivs zusammenfallen, soll richtige Perspektive entstehen. Auf Anregung von Gullstrand hat M. von Rohr für die Zeissschen Werkstätten ein System berechnet, das die Büschel wirklich im Rotationszentrum des Auges zu kreuzen erlaubt. Es ist die Verantlinse. Sie besteht aus einem konkav-konvexen Teil, der die konvexe Seite nach vorn (dem Bilde zu) kehrt und einem bikonkaven getrennt stehenden Element. Die Linse ist astigmatisch, hat aber Bildfeldkrümmung, weshalb für verschiedene Bildteile Akkomodationsänderung nötig ist, die sich bei nicht zu alten Personen leicht vollzieht. Infolge der richtigen Winkelwiedergabe erscheint das Bild sehr plastisch (Brewsters monocular relief). Das veranlaßte in der Diskussion einen Redner, von stereoskopischer Wirkung zu sprechen, von der natürlich, wie Herr v. Rohr hervorgehoben hatte, nicht die Rede sein kann. Für stereoskopische Zwecke wird vielmehr ein doppelter Verant gebaut. Die Linsen sind auf einem handlichen Gestell montiert, das die Schiefstellung des Bildes und Korrektur „stürzender“ Linien zuläßt. Abweichungen bis zu 15,4 $^0/_0$ sollen in der perspektivischen Täuschung nur erkennbar sein durch unmittelbaren Vergleich. So werden zwei Verantlinsen geschliffen, von 11 cm Brennweite für Aufnahmeobjektive von 93—127 mm und von 15 cm Brennweite für solche von 127—173 mm Brennweite.

E. Englisch.

Technisches Repertorium.

Lichtfilter für Dunkelkammerbeleuchtung nach Professor A. Miethe.

Die vereinigten Gelatine-, Gelatoidfolien- und Flitter-Fabriken, A.-G., in Hanau, bringen unter obiger Bezeichnung Gelatine- und Gelatoidfolien in den Handel, welche die Möglichkeit bieten sollen, das photographische Laboratorium heller als im allgemeinen üblich zu beleuchten, ohne dabei die Sicherheit der Beleuchtung zu beeinträchtigen. Es werden vier verschiedene Sorten Filter angeboten, eine gelbe für Positivräume, für Kollodiumprozeß und Chlorsilberentwicklungsverfahren, und ferner drei rote Sorten. Davon soll die hellste für gewöhnliche Trockenplatten und Bromsilberpapiere dienen, die nächste (Nr. 3) als Dunkelkammerbeleuchtung für Tageslicht und für farbenempfindliche Platten bei Anwendung in Laternen, und endlich die dunkelste Sorte (Nr. 4) für farbenempfindliche Platten von hoher Empfindlichkeit. Die beste Methode der Anwendung der Filter ist die, daß man ein in

richtiger Größe zugeschnittenes Stück zwischen zwei ebene, in Falzen bewegliche Glasscheiben einschiebt, welche die Laterne abschließen. Das Filter muß dabei etwas Spielraum haben, damit es den Einflüssen der Erwärmung und Abkühlung möglichst ungehindert folgen kann. Ich habe die Filter unter diesen Vorsichtsmaßregeln probiert, nachdem die spektroskopische Prüfung ergeben hatte, daß die Absorption des dunkelsten Filters selbst bei Untersuchung in dem mit Beleuchtungslinsen konvergent gemachten Licht einer 25 Ampère-Bogenlampe bei weit geöffnetem Spektroskopspalt bis zur Wellenlänge 650 reichte. Das Filter Nr. 3 absorbierte unter diesen Umständen bis $\lambda = 600$.

Leider sind meine praktischen Erfahrungen mit den Filtern doch nicht sehr günstige. Das liegt im wesentlichen daran, daß die Dunkelzimmer der hiesigen Hochschule ausschließlich mit elektrischem Licht beleuchtet sind. Alle mir bekannt gewordenen Laternen mit Glühlichteinrichtung entbehren indessen der Ventilationseinrichtungen und haben sie bei Verwendung roter Glasscheiben auch nicht nötig. Die Folge davon ist, daß bei der beschriebenen Anwendung der Filter zwischen den Glasscheiben sich Wasserdampf niederschlägt, die Filter krümmen sich infolge der Erwärmung durch die Glühlampe beträchtlich, berühren die feuchten Scheiben und kleben fest. Die auf diese Weise angeklebten Stellen verlieren schnell einen Teil ihrer Farbe.

Die Anwendung der Filter beschränkt sich also auf Laternen mit guter Ventilationseinrichtung, doch zweifle ich nicht, daß sie dabei sehr gute Dienste leisten werden. Die Gelatoidsorten sind empfehlenswerter wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit. — Um die Lichtbeständigkeit der Färbung zu untersuchen, habe ich Stücke der wohl am meisten anwendbaren Sorte Nr. 3 in den konvergenten Lichtkegel einer starken Projektionslampe gebracht. Das Licht der Lampe durchsetzte dabei eine Wasserschicht von 75 mm Dicke, so daß die Temperatur an der Stelle des vollkommen freistehenden Filters 39—40^0 nicht überschritt. Dennoch zeigte sich schon bei einer zwei Minuten dauernden Bestrahlung ein beträchtliches Hellerwerden der Folie. Das Licht der Lampe an der betreffenden Stelle kann ziemlich gut auf 2000 Hefner geschätzt werden. Da die Folien an den heller gewordenen Stellen trotz vollkommener Trockenheit stets wellig wurden, so will ich nicht behaupten, daß diese Stellen nur durch Ausbleichen heller geworden wären. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Folien, die spektroskopisch vortrefflich sind, in gut ventilierten Laternen nicht zu großer Helligkeit für ziemlich lange Zeit ein angenehmes und sicheres Arbeiten gestatten werden.

Precht.

R. Namias. Über Acetonbisulfit. (Revue Suisse 1903, No. 11; Phot. Mitt. 1903, 383.)

Ein Bisulfitgehalt im Entwickler scheint das geeignetste Mittel zu sein, um Überexpositionen auszugleichen. Das Acetonbisulfit ist sehr empfehlenswert bei dem Gebrauch von Diamidophenol (Amidol), u. a. besonders deshalb, weil dieser Entwickler wenig empfindlich gegen Bromkalium ist; auch bei andern Entwicklern läßt es sich mit Vorteil an-

wenden; nur dann, wenn die Überexposition eine hundertfache oder noch höhere ist, scheint das Kaliummetabisulfit vorteilhafter zu wirken. Dieses Urteil des erfahrenen Forschers über das vielbesprochene Acetonbisulfit wird allgemein interessieren. K. Schaum.

L. Löbel. Der Ersatz des Alkalis durch Ketone und Aldehyde in Entwicklern. (Moniteur d. l. Phot. 1903, 17; Phot. Mitt. 1903, 337.)

Entwickler, in denen das Alkali durch Trioxymethylen (Formosulfit von Lumière und Seyewetz, vergl. diese Zeitschr. I. 77) ersetzt ist, wirken weniger energisch, als diejenigen, welche Natriumhydroxyd enthalten. K. Schaum.

Physiologische Optik.

E. Verres (Kolozvàr). Farbenmischung infolge chromatischer Aberration des Auges. (Arch. für die gesamte Physiologie v. Pflüger. 1903. Bd. 98. S. 403.)

Zur Demonstration, daß unser Auge auf rein physikalischem Wege Farbenmischungen zustande bringen kann, wird eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, bei denen wir infolge verschiedener Brechung der Spektralfarben Mischung durch Addition erhalten. Das Auge stellt bekanntlich in physikalischer Beziehung eine Kamera dar, deren Linsensystem nicht vollkommen achromatisch gebaut ist. Aus der Zahl der mitgeteilten Versuche sei einer herausgegriffen, der leicht anzustellen und dabei sehr lehrreich ist. Auf ein Kartenblatt wird ein 3—10 mm breiter Streifen von blauem und an dessen oberem und unterem Rand anstoßend je ein solcher von gelbem Papier aufgeklebt. Wird diese Karte in horizontaler Richtung in den Nahepunkt des in die Ferne blickenden Auges gebracht, sieht man an der Berührungslinie einen hell violetten bis rosa Streif im Bereich des blauen Feldes. Der Geübte erkennt auch noch einen grünen Saum auf der gelben Fläche. Basler.

C. Hess (Würzburg). Beobachtungen über das foveale Sehen der total Farbenblinden. (Arch. für die gesamte Physiologie v. Pflüger. 1903. Bd. 98. S. 464.)

Verf. widerlegt die Behauptung, daß bei Farbenblindheit ein zentrales Skotom — d. h. ein blinder Fleck in der Netzhaut an der normalerweise empfindlichsten Stelle — vorhanden sein müsse. Sieben in einem schwarzen Karton in der Weise ausgeschlagene Löcher, daß das eine im Zentrum, die sechs übrigen in Form eines regulären Sechsecks um dieses angeordnet sind, können aus so großer Entfernung fixiert werden, daß sich alle nach unseren anatomischen Kenntnissen auf der Stelle des deutlichsten Sehens im Augenhintergrunde abbilden müssen. Diese durch eine hinter ihnen stehende beleuchtete Milchglasplatte hell erscheinenden Löcher werden von einem farbenblinden Auge ebenso wahrgenommen, wie vom normalen. Verf. hatte schon früher die Beobachtung gemacht, daß die zweite helle Phase des Abklingens in der Fovea

centralis später auftritt als außerhalb derselben, und daß Phase 1 der Erregung foveal später erscheint als extrafoveal. Auch diese beiden Tatsachen wurden am farbenblinden Auge geprüft, wobei sich ebenfalls keine Verschiedenheit vom normalen zeigte. Basler.

O. Rosenbach. Zur Lehre von den Urteilstäuschungen. (Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 29. Bd. S. 434. 1902.)

Klebt man einen Streifen schwarzes Papier mit den Enden auf ein Stück weißen Kartons und schiebt nun farbiges Papier unter dem Streifen hindurch, so glaubt man durch das undurchsichtige Schwarz hindurch die Farbe gedämpft wahrzunehmen, so etwa, wie wenn ein dickes Florpapier über den farbigen Stücken läge.

Verf. hält dafür, daß Irradiation (Übergreifen der Erregung) und Nachbilder nicht zur Erklärung herangezogen werden können, sondern erblickt in den Beobachtungen reine Urteilstäuschungen, die nicht aus primärer Fälschung der sinnlichen Elemente der Vorstellung hervorgehen, sondern daraus resultieren, daß der Prozeß der „finalen Synthese“ der Gesamtvorstellung aus dem empirischen Material mit Hilfe einer „unzulässigen Analogisierung (oder Assimilierung) von wichtigen Elementen der Empfindung“ zu früh eintritt. Eine Stütze für die Annahme des psychischen Zustandekommens der Täuschung liegt auch darin, daß letztere nicht selten erst auftritt, wenn die Person aufmerksam gemacht worden ist. Ferner werden im allgemeinen die Konturen so ergänzt, wie es nach den sichtbaren Stücken am wahrscheinlichsten ist. Schiebt man indessen die Spitze eines spitzen Winkels unter den schwarzen Streifen, so wird die Spitze nicht als solche ergänzt, sondern in einen Bogen abgerundet. Verf. erklärt das so, daß hier die Automatie der Sinnesorgane ins Spiel komme und die Ergänzung im Sinne der mechanisch bequemsten und betriebstechnisch zweckmäßigsten Augenbewegung erfolge, welche eben die im Bogen sei. H. Breyer.

Neue Bücher.

G. Pizzighelli. Handbuch der Photographie; Band II: Die photographischen Prozesse. Dargestellt für Amateure und Touristen. 3. verb. Aufl., bearb. v. Curt Mischewski. gr. 8⁰. 539 S., 221 Abb. Halle a./S., W. Knapp. 1903. 8 Mk.

Dieses Buch enthält wohl die vollständigste und breiteste Darstellung der photographischen Prozesse, soweit wenigstens ihre Ausübung in Betracht kommt. So rechtfertigt es seinen Untertitel für Amateure, die eine breite Ausführung zu lieben scheinen, es geht aber auf der anderen Seite über den gesteckten Rahmen weit hinaus. Da werden unausgebildete und ganz selten benützte Verfahren beschrieben, die für den Amateur, der doch meist nach dem Kodakgrundsatz handelt: I press the bottom, you do the rest, gar nicht in Frage kommen können und die Reproduktionsverfahren, deren Prinzip man allerdings kennen sollte, dürften ebenfalls zu weit gesponnen sein. Die Dunkelkammereinrich-

tungen und Ventilationen sind ausführlich beschrieben; es ist kein Einwand gegen das Buch, wenn wir der Meinung sind, man könne mit viel einfacheren Hilfsmitteln am Ende besser auskommen, als mit den überladenen Laboratoriumstischen. Wir vermissen dagegen etwas über grünes Dunkelkammerlicht zu hören, das beispielsweise in den Fabriken von Lumière verwendet wird, und das für die meisten Arbeiten ein vollkommen sicheres und für das Auge helleres und angenehmeres Licht bietet, als die schwarzroten Scheiben. Gar zu ungeschickt darf man sich bei der Arbeit dann freilich nicht anstellen. Die Schaukelapparate für den Entwickler kommen zu schnell zur Ruhe; mit leeren Schalen geht alles gut, aber mit gefüllten ist die Schaukelei schnell zu Ende. Hätten wir somit am praktischen Teil des Buches so gut wie nichts verbessernd zu erwähnen, so müssen wir sagen, daß es mindestens unzulässig ist, „sich die Molekeln der Elemente als positiv und negativ in der Weise vorzustellen, daß dieselben wie in der Physik eine Reihe, deren Enden entgegengesetzte Vorzeichen haben, bilden.“ (S. 89.) Ich kann mir darunter alles und nichts denken. Das Deutsch des Bearbeiters ist selbst für die photographische Literatur, bei der man sich an manches gewöhnen muß, schlecht. Mitunter klingt ein dialektisch-wienerisch gefärbtes Wort des sprachfremden Verfassers angenehm durch, dessen Stil der Bearbeiter wahrscheinlich bloß verschlechtert hat. Das zeigt schon das Vorwort. „Aus diesem Grunde nahm ich nebensächliche Streichungen vor, und ergänzte dieselben durch neuere Kapitel.“ Überall steht „und“ mit der Inversion; Possessiv- und Relativpronomen sind immer verwechselt; statt „er“ steht „derselbe“; wenn es angeht wird der Satz mit ersterem und letzterem konstruiert, selbst wenn es nicht ohne Vergewaltigung der Sprache abgeht. Was ist denn mit den Poren des Glases gemeint, die S. 217 durch Talcum verstopft werden sollen? Der Ammoniakzusatz zu Kaliumdichromatlösung, die zur Sensibilisation von Pigmentpapier dienen soll, darf nur eine ganz schwach alkalische Reaktion hervorbringen, weil sonst die Gelatine leidet, nicht aber eine strohgelbe Farbe der Lösung verursachen, wie auf derselben Seite und noch vielfach in den kleinen Lehrbüchern empfohlen wird. Pigmentpapier fertigt übrigens die Autotype-Co und nicht Eastman, wie ein Versehen S. 216 angiebt. Eine Tropfpipette, wie sie seit vielen Jahren von den Augenärzten mit Vorliebe gebraucht wird, ist Lainer zugeschrieben und für ein ganz einfaches Haarhygrometer finden wir sonderbarer Weise eine photographische Zeitschrift als Quelle angegeben. Es ist eben nicht gut, wenn man das Nachbargebiet der Physik gar nicht berücksichtigt und allein in photographischen Sphären lebt.

Die renommierte Verlagshandlung hat das Buch typographisch in gewohnter Weise vorzüglich ausgestattet; es wäre uns lieber gewesen, sie hätte den Stil des Bearbeiters in dieser Form nicht durchgehen lassen. Die Illustrationen sind meist gut, vielleicht zu zahlreich. Fig. 10 und 95 sind identisch, Abbildungen wie Fig. 81, 82 u. a. sind doch unnötig; ein Becherglas von der Form der Fig. 89 habe ich noch nicht gesehen. Die bildliche Darstellung, wie jemand einen Kopierrahmen öffnet (Fig. 172), ist nicht mehr zeitgemäß. E. Englisch.

Revue des Sciences Photographiques. Charles Mendel, rue d'Assas 118, Paris. Jährlich 25 Frcs.

Die Zeitschrift scheint ähnliche Ziele zu verfolgen, wie die unsrige, aber nach der Probenummer unter besonderer Betonung gewisser Anwendungen, in denen die Franzosen bekanntlich groß sind.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen usw.

Voigtländer & Sohn, Aktien-Gesellschaft, Braunschweig. *Nachtrag zu dem Objektiv-Haupt-Katalog von 1901.*

In derselben schönen Ausstattung wie der Hauptkatalog bietet der Nachtrag mit Abbildungen Einzelheiten über das Heliar, das Dynar, über Lichtfilter und über Apochromat-Collineare für Reproduktionen.

— — *Nachtragsliste 1904, Voigtländer-Film-Kamera Mod. 1904* und eine Reihe anderer Apparate enthaltend.

Redaktionelle Erklärung.

Dr. Lüppo-Cramer in Frankfurt a. M. hat auch unserer Redaktion eine Sammlung seiner in der „Phot. Corr.“ erschienenen Artikel mit einem Nachtrag überreicht. Die Schrift führt den Titel: **„Herr Eugen Englisch in Stuttgart als Dogmatiker, Kritiker und Referent.“** Cramer scheint eine Besprechung zu erwarten, die wir aber ablehnen, nachdem Englisch bereits erklärt hat, sein letztes Wort gesprochen zu haben. Wir folgen dem bewährten Rat erfahrener älterer Fachgenossen, wenn wir erklären, daß unsere Zeitschrift mit Cramer, dessen wissenschaftlich durchaus wertlose Arbeitsmethode, Versuchswertung und Darstellungsweise ebenso unbestreitbar sind wie seine Unkenntnis der Grundlagen der allgemeinen Chemie, auch keine Polemik mehr führen wird. Wir ziehen daher eine die Wertlosigkeit der Cramerschen Arbeiten beweisende und das bisherige Fehlen von Referaten über dieselben in unserer Zeitschrift begründende Besprechung zurück. Wer an Stelle von Tatsachen zu den Mitteln persönlicher Invektiven, zu Entstellungen greift, die durch einfaches Nebeneinanderhalten von Stellen der Originale Cramers und von Referaten Englischs in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ zu beweisen sind, wer einige Versehen in einem von der wissenschaftlichen Kritik einmütig als brauchbar anerkannten Buch, wie sie in den Werken unserer ersten Autoren auch stehen, gleich auf Unwissenheit des Verfassers zurückführt, wer endlich so schlecht seine Vorarbeiter zitiert wie Lüppo-Cramer, hat keinen Anspruch mehr, referiert zu werden. Neu ist jedenfalls die Kampfweise, daß Cramer durch Zusendung seiner Schrift mehreren Herren ein Urteil aufzudrängen versucht hat, die von der ganzen Sache nichts wissen, und daß er den Mitgliedern der Abteilung der Technischen Hochschule in Stuttgart, der Englisch angehört, in leicht erkennbarer Absicht sein Pamphlet zugesandt hat. Wir werden Lüppo-Cramer künftig nicht mehr beachten.

Schaum. Englisch.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 6.

Über die Reaktion zwischen Thiosulfat und Persulfat.

Von Joh. Pinnow.

Zur schnellen und sicheren Beseitigung des Thiosulfats aus photographischen Platten und Papieren wurde von den Gebrüdern Lumière und Seyewetz[1]) vorgeschlagen fünf Minuten langes Baden in verdünnter Persulfatlösung, der eine schwach alkalisch reagierende Substanz zugesetzt war, um etwa auftretende freie Säure abzustumpfen und damit gleichzeitige Abschwächung des Silberbildes zu vermeiden.

Dem chemisch nicht ausgebildeten Photographen empfahlen sie ihr Thiooxydant. Die Firma Fr. Bayer & Co. bietet als Fixiersalzzerstörer ein Präparat an, das im wesentlichen aus Kaliumpersulfat besteht, beim Übergießen mit Säuren aufbraust — die Kohlensäure wurde mit Barytwasser nachgewiesen —, nach Ammoniak riecht und 1,35 % zur Neutralisation verfügbares Ammoniak enthält (0,5033 g verbrauchten bis zur Gelbrotfärbung des beigemischten Lakmusfarbstoffes 4,0 ccm $n/10$ Schwefelsäure). Wurde das grob kristallinische Pulver mit immer neuen, kleinen Mengen Wasser geschüttelt, so blieb doch stets Ammoniak zurück. Das Salz enthält demnach viel Kaliumpersulfat und wenig Ammonkarbonat oder -perkarbonat; vielleicht findet sich auch Kaliumammoniumpersulfat in dem Fixiersalzzerstörer-Bayer.

Über die Wirkungsweise des Thiooxydants und des Fixiersalzzerstörers ist nichts Sicheres bekannt, weder welche Veränderung das Thiosulfat erleidet, ob etwa eine Verbindung entsteht, welche dem Silberbilde ebenso gefährlich werden kann wie das Thiosulfat selbst, noch welcher Mechanismus der Reaktion zugrunde liegt, bezw. wie schnell die Umsetzung verläuft. Gebr. Lumière und Seyewetz haben auf restierendes Thiosulfat in der Weise geprüft, daß sie Jodlösung zum Reaktionsgemisch von Thiosulfat und Persulfat fügten. Wurde die Jodlösung nicht mehr entfärbt, so sollte alles

1) Bull. Franc. 1902. 270.

Thiosulfat vernichtet sein. Dabei war doch zu beachten, daß Persulfat aus Jodkalium Jod abscheidet, welches in einer mit unbegrenzter Geschwindigkeit verlaufenden Reaktion Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt. Jodkalium konnte als Sauerstoffüberträger, als Beschleuniger einer an sich langsam verlaufenden Reaktion gewirkt und, soweit man auf die Versuche der genannten Autoren angewiesen war, einen schnellen Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfat und Persulfat vorgetäuscht haben. Es war also nicht ausgeschlossen, daß in der nicht mit Jodkalium versetzten Lösung, bezw. dem Papierfilz neben Persulfat sich das gefürchtete Thiosulfat befand, obschon in der mit Jodlösung versetzten Probe die Jodstärkefärbung sich hielt.

Die nachstehenden Versuche lehren:

1. *Thiosulfat wird von Persulfat in neutraler Lösung oxydiert zu Tetrathionat;* daneben entstehen geringe Mengen Sulfat.

1) $$2\,Na_2S_2O_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = Na_2S_4O_6 + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4,$$

2) $$Na_2S_2O_3 + 4(NH_4)_2S_2O_8 + 5\,H_2O = 4(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 + 5\,H_2SO_4.$$

2. *Die Reaktion verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit, und zwar ist sie monomolekular in bezug auf Persulfat und unabhängig von der Konzentration des Thiosulfats.* Ihr Mechanismus stellt sich also dar als der Zerfall des Persulfats vermutlich in Sulfat und das Salz der Caroschen Säure (H_2SO_5), welche das Thiosulfat mit unmeßbar großer Geschwindigkeit in Tetrathionat verwandelt. Weil die Carosche Säure im Augenblicke ihres Entstehens verschwindet, wird, wie bei der Verseifung eines Esters durch Alkali, die Herstellung des Gleichgewichts vermieden. Wasserstoffsuperoxyd als Spaltungsprodukt des Persulfats würde nach den Versuchen von R. Willstätter[1]) Trithionat neben Sulfat geben. In diesem Fall mußte ein anderes Verhältnis zwischen verbrauchtem Thiosulfat und Persulfat obwalten, als beobachtet wurde, und entsprechend der Gleichung 3, bezw. 4 eine erhebliche Menge freier Säure auftreten, eine Forderung, der gleichfalls das Versuchsergebnis widersprach; denn der Verbrauch an basischer Substanz war äußerst gering.

3) $$2\,Na_2S_2O_3 + 4(NH_4)_2S_2O_8 + 4\,H_2O = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4(NH_4)_2SO_4 + 4\,H_2SO_4,$$

4) $$3\,Na_2S_2O_3 + 4(NH_4)_2S_2O_8 + 3\,H_2O = 2\,Na_2S_3O_6 + 4(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 + 3\,H_2SO_4.$$

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36.** 1903. 183.

3. *Zugabe von Ammoniak beschleunigt die Reaktion und begünstigt die weitergehende Oxydation* (zu Sulfat?), ohne daß diese durch Vermehrung der Ammoniakmenge über eine gewisse Grenze gesteigert würde.

Nach Kessler zerfällt Tetrathionat bei Gegenwart von Alkali in Trithionat und Schwefel, nach Fordos und Gélis[1]) in Thiosulfat und Sulfit:

$$2Na_2S_4O_6 + 6HNaO = 2Na_2SO_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O.$$

Da Thiosulfat regeneriert und das Sulfit, welches durch Spaltung des Tetrathionats entstanden ist, bei der Titration mit Jod gleichfalls als Thiosulfat gemessen wird, so wird bei Nichtbeachtung dieser Nebenreaktion leicht die Auffassung nahegelegt, als wenn ein bestimmtes Quantum Thiosulfat mehr Persulfat zur Oxydation braucht, als in der Tat zutrifft, und eine höhere Oxydationstufe als Tetrathionat entsteht; das gleichzeitige Verschwinden nicht unbeträchtlicher Mengen freien Alkalis begünstigt diese Ansicht.

Indessen vollzieht sich, wie die spätere Zersetzung der Lösung zeigt, dieser Zerfall so langsam, daß man unbedenklich annehmen kann, der in ammoniakalischer Lösung beobachtete Minderverbrauch an Thiosulfat und das Verschwinden freien Alkalis innerhalb der ersten drei Stunden ist fast ausschließlich auf Rechnung einer primären weitergehenden Oxydation des Thiosulfats zu setzen.

Versuchsanordnung.

Nach dem Vorstehenden komplizierte sich der Prozeß durch Arbeiten in alkalischer Lösung und saure Reaktion mußte wegen der mit ihr verbundenen Zersetzung von Tetrathion- und Thioschwefelsäure vermieden werden. Da Persulfatlösung infolge geringer freiwilliger Zersetzung stets sauer reagiert, mit dem Auftreten freier Säure während des Prozesses zu rechnen und Verwendung starken Alkalis zu deren Abstumpfung ausgeschlossen war, wurde dem Thiosulfat eine geringe Menge Magnesiumkarbonat zugegeben und das Gemisch während der Reaktion des öfteren umgeschüttelt. Das Magnesiumkarbonat setzt sich langsam mit Ammonsulfat um, es entsteht ein kleiner Vorrat an Ammonkarbonat, welcher für längere Zeit genügt, die auftretende freie Säure zu neutralisieren. Auf den Verlauf der Reaktion zwischen Persulfat und Thiosulfat ist, wie die

1) Compt. rend. **15.** 920.

Versuche zeigen, diese schwache Alkalinität ohne Einfluß. Ob sich ein komplexes Salz von Magnesium- und Ammonkarbonat bildet, was die Erfolge der Patente Nr. 143409, 143594 und 143595 nahelegen, oder nur die Magnesia ihr Recht an der Schwefelsäure des Ammonsulfats geltend macht infolge Zurückdrängens der Konzentration der mit Ammonkarbonat eingeführten Hydroxylionen durch die Ammonsalze, soll hier, weil außerhalb des Rahmens der Arbeit liegend, nicht erörtert, geschweige entschieden werden.

Es wurden abgemessene Mengen von Lösungen des Thiosulfats und Persulfats von bekanntem Gehalt, die die Temperatur der umgebenden Luft angenommen, gemischt. Die Temperatur wurde wiederholt während des Versuches kontrolliert, dagegen darauf verzichtet, sie konstant zu halten. Die Fehler, welche das Titrationsverfahren mit sich bringt, sind weit größer, als die durch Temperaturschwankungen verursachten. Dürfte doch der Temperaturkoeffizient zwischen 14 und 18° C. 1,05 pro Grad C. nicht überschreiten. Die Temperaturschwankungen betrugen zudem nicht über 0,7° C. Die zu vergleichenden Versuche wurden nebeneinander angesetzt. Als Unterbrechung der Reaktion galt der Augenblick des Titrationsbeginnes. Der abgemessenen Probe wurde Stärkelösung, aus Amylum solubile von Merck bereitet, und 4—5 Tropfen Eisessig zugegeben und möglichst schnell mit $n/10$ Jodlösung titriert, indem die Hauptmenge in ununterbrochenem Strahle zufloß. Trotz Beschränkung der Titrationsdauer auf 1—1½ Minuten muß man mit dem Weiterschreiten der Reaktion während derselben rechnen; vielleicht erfährt sie eine wesentliche Beschleunigung in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Jodkalium; man mißt daher weniger Thiosulfat, als zur Zeit des Titrationsbeginnes vorhanden war. Die für die Zeit zwischen t_0 und t_n berechneten Zahlen fallen daher anfangs zu hoch aus, nähern sich aber gegen Ende des Versuches einem Grenzwerte, indem mit der Abnahme des Thiosulfats die Titrationsdifferenz geringer wird. Nimmt man an, daß diese Thiosulfatverluste während des Titrierens anfangs annähernd gleich sind und berechnet unter dieser Voraussetzung die Werte statt auf die Anfangskonzentration auf die durch die erste Titration ermittelte, so erhält man Zahlen, die den letzten der Reihe $t_n—t_0$ sehr nahe kommen.

Berechnet wurde die jeweilige Persulfatkonzentration, indem von der Anfangskonzentration die im Thiosulfatgehalt beobachtete Abnahme abgezogen wurde. Ich ging also von der nach den Ver-

suchen berechtigten Annahme aus, daß die Oxydation zu Sulfat gering, annähernd gleichmäßig und zu vernachlässigen sei und entsprechend der Oxydation zu Tetrathionat äquivalente Mengen Thiosulfat und Persulfat verbraucht werden. Daß die Persulfat- und nicht die Thiosulfatkonzentration den Prozeß regelt, beweisen die Tabellen 3—6.

Bei der Untersuchung der ammoniakalischen Lösungen wurde erst zur Bestimmung des überschüssigen Ammoniaks so lange *n*/10 Schwefelsäure zugegeben, bis die mit Lackmus versetzte Probe die gleiche Gelbrotfärbung angenommen hatte wie eine angesäuerte Lackmuslösung gleicher Konzentration; daran schloß sich die Ermittelung des Thiosulfats in derselben Probe.

Die Zeit, deren es zur Umwandlung eines bestimmten Bruchteils der des Umsatzes fähigen Substanz bedarf, ist bei monomolekularen Reaktionen unabhängig von der Konzentration.[1]) Nach den Tabellen 1 und 2 ist daher die Reaktion zwischen Persulfat und Thiosulfat monomolekular.

Tabelle 1. ($C_{(NH_4)_2S_2O_8} = 0{,}098$).

50 ccm Thiosulfat (10 ccm = 40,11 bezw. 40,22, Mittel 40,17 ccm *n*/10 Jodlösung), versetzt mit 0,1 g $MgCO_3$ und 50 ccm Persulfat (5 ccm = 19,57 bezw. 19,62, Mittel 19,60 ccm *n*/10 Thiosulfat). Die Temperatur stieg von 17,7—18,9° und fiel wieder auf 18,6° C. Zur Zerstörung restierenden Thiosulfats brauchten 10 ccm:

nach Minuten	ccm *n*/10 Jodlösung
24	17,46
47 1/2	15,53
114	11,35
200	7,90
1432	1,37

Tabelle 2. ($C_{(NH_4)_2S_2O_8} = 0{,}0098$).

Innegehalten wurden die gleichen Verhältnisse, jedoch die Lösungen vor dem Mischen auf je 500 ccm verdünnt. Die Temperatur stieg von 17,6 auf 18° C. 100 ccm verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 Jodlösung
30 1/2	17,49
65	15,36
124	12,13
210	7,71
1442	1,03
nach 4 Tagen	0,86
„ 7 „	0,89

1) Nernst, Theoretische Chemie. III. Aufl. 1900. S. 524.

Die Reaktion der Lösung 2 war gegen violettes Lakmuspapier neutral, die der Lösung 1 gegen Ende des Versuchs sauer und Schwefel hatte sich ausgeschieden. Beachtet man, daß die vorstehenden Reaktionsreihen die ersten sind, so dürfen in Anbetracht der geschilderten Schwierigkeiten des Verfahrens die Abweichungen als mäßig bezeichnet werden.

Tabelle 3.

$C_{Thiosulfat}$ = 0,04018, $C_{Persulfat}$ = 0,01441, 0,1 g $MgCO_3$ auf 500 ccm Lösung. Temp. = 17,7—18,0° C. 50 ccm brauchten:

nach Minuten	ccm n/10 J	berechnet $C_{Persulfat}$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 0$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 21$
21	18,65	0,01297	502	—
42	17,74	0,01206	424	346
61	16,87	0,01119	414	361
92	15,76	0,01008	388	355
122	15,02	0,00934	355	325
158	13,81	0,00813	362	341
183,5	13,23	0,00755	352	333
440	8,90	0,00322	341	332
569	7,68	0,00200		

Die Reaktion war neutral, die Lösung klar.

Tabelle 4.

$C_{Thiosulfat}$ = 0,04018, $C_{Persulfat}$ = 0,02882, 0,1 g $MgCO_3$ auf 500 ccm Lösung. Temp. = 17,7—18,2° C. 50 ccm brauchten:

nach Minuten	ccm n/10 J	berechnet $C_{Persulfat}$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 0$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 21$
21	17,53	0,02626	443	—
41	15,81	0,02454	392	339
60	14,15	0,02288	385	353
76	12,99	0,02172	372	345
97	11,30	0,02003	375	356
119	9,61	0,01834	380	366
141,5	7,89	0,01662	389	380
(167)	(5,83)	(0,01456)	(409)	

Die Lösung reagierte gegen Ende des Versuchs sauer und Schwefel schied sich aus. Trotz gleicher Thiosulfatkonzentration ist in Tabelle 3 die Hälfte nach 351, in Tabelle 4 nach 115 Minuten umgesetzt. Andererseits ist unabhängig von der Persulfatkonzentration von diesem ein Drittel umgesetzt nach $118^1/_2$ bezw. 114 Minuten, also fast nach der gleichen Zeit. Der Reaktionskoeffizient dürfte im Mittel 0,00370 bei 18° nahekommen.

Tabelle 5.

$C_{Thiosulfat}$ = 0,0401, $C_{Persulfat}$ = 0,015, 0,1 g $MgCO_3$ auf 500 ccm Lösung.
Temp. = 14—14,6° C. 50 ccm verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 J	berechnet $C_{Persulfat}$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 0$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 20$
20	18,76	0,01371	449	—
40	18,04	0,01299	360	270
60	17,04	0,01199	373	335
85	16,31	0,01126	337	
96	16,07	0,01102	321	287
126,5	15,22	0,01017	307	280
212	13,40	0,00835	276	258
338	11,35	0,00630	257	245
472	9,54	0,00449	255	247

Tabelle 6.

$C_{Thiosulfat}$ = 0,02005, $C_{Persulfat}$ = 0,015, 0,1 g $MgCO_3$ auf 1 l Lösung.
Temp. = 13,9—14,6° C. 100 ccm verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 J	berechnet $C_{Persulfat}$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 0$	$k \cdot 10^5$ auf $t_0 = 20$
20	18,0	0,01398	306	—
40	16,11	0,01303	352	344
60	14,73	0,01234	325	312
81	13,05	0,01150	328	320
90	12,54	0,01125	320	310
123,5	9,98	0,00997	331	326

Die Lösung der Tabelle 5 reagierte neutral und blieb klar, die der Tabelle 6 reagierte nach $3^1/_2$ Stunden sauer und schied alsbald Schwefel aus. Obschon die Thiosulfatmengen sich wie 1 : 2 verhalten, ist vom Persulfat in derselben Zeit nicht nur der gleiche Prozentsatz, sondern in Anbetracht der gleichen Konzentration auch die gleiche Menge umgesetzt worden. Die geringe Erhöhung des Reaktionskoeffizienten durch Erniedrigung der Thiosulfatkonzentration (Tabelle 6) dürfte mit der größeren Neigung der Lösung, saure Reaktion anzunehmen, in Zusammenhang stehen. Als Reaktionskoeffizient für 14,3° berechnet sich aus sämtlichen Versuchen 0,0031.

Oxydation des Thiosulfats in ammoniakalischer Lösung.

Änderung des Titers infolge Zersetzung des Tetrathionats in Thiosulfat und Sulfit.

Außer Thiosulfat und Persulfat war auch der Gehalt an freiem Ammoniak mit Lakmus als Indikator bestimmt worden; Gelbrotfärbung galt als Ende der Titration.

Tabelle 7.

$C_{Persulfat} = 0{,}09655$, $C_{NH_3} = 0{,}2104$, $C_{Thiosulfat} = 0{,}206$. Angewandt 10 ccm.

Zeit	C_{NH_3} frei	$C_{Thiosulfat}$	Abnahme der NH_3-Konz.	Abnahme der Thiosulfatkonz.
nach 132 Minuten	0,1896	—	0,0208	—
„ 16½ Stunden	0,1242	—	0,0858	—
„ 17 „	—	0,0808	—	0,1252
„ 40½ „	0,0810	—	0,1294	neue Zunahme
„ 41 „	—	0,1049	—	0,0241
„ 113 „	0,0642	0,1248	0,1464	0,0440

Tabelle 8.

$C_{Persulfat} = 0{,}01931$, C_{NH_3} (frei) $= 0{,}0421$, $C_{Thiosulfat} = 0{,}0412$. Angewandt 50 ccm.

Zeit	C_{NH_3}, frei	$C_{Thiosulfat}$	Abnahme der NH_3-Konz.	Abnahme der Thiosulfatkonz.
nach 117 Minuten	0,02554	—	0,01656	—
„ 16 Stunden	0,02438	—	0,01772	—
„ 16½ „	—	0,01574	—	0,02546
„ 40½ „	0,0227	—	0,01940	neue Zunahme
„ 41 „	—	0,01706	—	0,00132
„ 112½ „	0,01886	0,0193	0,02324	0,00356

Die Berechnung des Reaktionskoeffizienten für den Zerfall des Tetrathionats in Thiosulfat und Sulfit und der in den ersten drei Stunden hieraus erfolgten Konzentrationsänderung an Alkali und Jod absorbierender Substanz wäre für die Diskussion der Tabellen 9—11 von Wichtigkeit, erwies sich indessen schon wegen der nebenhergehenden Oxydation des Sulfits zu Sulfat durch den Luftsauerstoff, die sich jeder Kontrolle entzieht, als ausgeschlossen. Ja, in Tabelle 7 weichen gar die Änderungen, die der Gehalt an Alkali und an Jod absorbierender Substanz in verschiedenen Zeitintervallen erfährt, in einer der Theorie widersprechenden Weise voneinander ab. Die in den ersten 24 und den folgenden 72½ Stunden verbrauchten Mengen freien Ammoniaks verhalten sich annähernd wie 30:12, während die Zunahme an Jod absorbierender Substanz im Verhältnis von 30:25 stehen; statt daß die letzte für den größeren Zeitraum zurückbleiben sollte, trifft dieses für die Änderung in der Ammoniakmenge zu. Augenscheinlich lagern sich mehrere Reaktionen übereinander. Den Forderungen der Theorie paßt sich eher Tabelle 8 an.

Auch ohne *völlige* Klarlegung des Verlaufes der Reaktion läßt sich ein Schluß auf ihren Mechanismus ziehen. Vergleichen wir das

Verhältnis zwischen den Mengen Persulfat und Thiosulfat, welche unter Zugrundelegung der nach $16^1/_2$ Stunden erfolgten Titration verschwunden sein müssen, mit den Beziehungen, welche zwischen verbrauchtem Persulfat und Thiosulfat bestehen, wenn Trithionat, Dithionat oder Sulfat auftreten!

Bei der Oxydation von 1 Mol (= Äqu.) Thiosulfat zu

	werden verbraucht Äqu. Persulfat	werden frei Äqu. Säure
Trithionat . .	$2^2/_3$	2
Dithionat . .	6	6
Sulfat . . .	8	10

24 Äquivalente Persulfat wandeln um bei der Oxydation zu

	Äqu. Thiosulfat	und scheiden ab Äqu. Säure
Trithionat .	9	18
Dithionat . .	4	24
Sulfat . . .	3	30

Nach Tabelle 7 kommen auf 0,1931 Äqu. Persulfat 0,1252 Äqu. Thiosulfat, nach Tabelle 8 auf 0,03862 Äqu. Persulfat 0,02546 Äqu. Thiosulfat, also mehr, als ausschließlicher Oxydation zu Trithionat entspricht, und es verschwinden in der gleichen Zeit 0,0858 bezw. 0,01772 Äqu. freies Ammoniak, d. i. weniger, als diese Reaktion erfordert, von dem Übergange in Dithionat und Sulfat ganz zu schweigen. Auch in ammoniakalischer Lösung muß demnach Tetrathionat entstehen, und zwar mehr, als das Reaktionsbild glauben macht. Weil die Titration erst nach 16 Stunden erfolgte, wird wegen der Zersetzung des Tetrathionats der Thiosulfatverbrauch zu niedrig und der Alkaliverbrauch zu hoch befunden und die weitergehende Oxydation zum Teil vorgetäuscht.

Dasselbe Resultat, sicher überwiegende Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat, aber keine völlige Klarheit über den Reaktionsmechanismus, bieten auch die Tabellen 9—11 (Seite 204).

Der ursprüngliche Persulfatgehalt der zur Titration verwendeten Lösungsmengen entsprach 20 ccm *n*/10. Daß in verdünnterer Lösung und bei geringerer Ammoniakkonzentration anfangs nicht nur der Verbrauch an Thiosulfat, sondern auch der an freiem Ammoniak voraneilt, weist auf eine Nebenreaktion außer dem Zerfall des Tetrathionats hin. Denn würde dieser bei größerer Verdünnung der

Tabelle 9.

Temp. 14,4—15°; 20 ccm Lösung verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 J	ccm *n*/10 Säure
0	20,19	9,88
24	—	8,2
27	14,70	—
63	—	5,66
64	9,58	—
159	—	2,68
160	6,14	—
1027	—	2,13
1029	6,04	—

Tabelle 10.

Temp. 14—14,2°; 100 ccm Lösung verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 J	ccm *n*/10 Säure
0	20,19	9,88
26	—	3,28
27½	10,15	—
64	—	1,34
65	7,93	—
162	—	0,8
163	7,25	—
1025	—	0,72
1028	7,03	—

Tabelle 11.

Temp. 13,9—14°; 100 ccm Lösung verbrauchten:

nach Minuten	ccm *n*/10 J	ccm *n*/10 Säure
0	20,19	50,84
31	12,30	—
62	—	44,62
65	9,00	—
159	—	42,74
162	7,21	—
1015	—	41,27
1020	7,20	—

Lösung als etwaige höher molekulare Reaktion sich langsamer vollziehen und, weil die Regenerierung des Thiosulfats zurückbleibt, dessen Konzentration geschwinder abnehmen als in der konzentrierten Lösung, so müßte andererseits im Gegensatz zum Befunde der Ammoniakverbrauch ein geringerer sein.

Auch der Schluß, der auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Thiosulfats sich ziehen läßt, ist nur qualitativer Natur. Wurde

in den Lösungen, welche nach ca. 160 Minuten entnommen und geprüft waren, das überschüssige Jod eben durch Thiosulfat beseitigt, so trat alsbald *nicht* wieder neue Blaufärbung ein; Persulfat war völlig oder fast völlig verbraucht, obschon nur $^2/_3$ des Thiosulfats umgesetzt war. Demnach ist die Konzentration des Persulfats weiter als auf die Hälfte gesunken und damit die Reaktion über die Hälfte hinaus durchgeführt, wenn noch 50 $^0/_0$ des Thiosulfats vorhanden sind. Gemäß den Tabellen 9—11 ist dieser Zeitpunkt eingetreten ungefähr nach 60, bezw. 30, bezw. 55 Minuten, laut Tabellen 3—5 erst nach 190, 170, 250 Minuten. In ammoniakalischer Lösung ist daher die Reaktion schneller hinausgegangen über 75 $^0/_0$ Umsatz, als sie in neutraler nur zur Hälfte beendet ist.

Bremen, Chemisches Staatslaboratorium.

(Eingegangen am 4. Juni 1904.)

Versuch einer Systematik der Wirkungen chemischer Agenzien auf photographische Schichten.

Von Karl Schaum.

Photographische Schichten werden von so zahlreichen chemischen Agenzien entwicklungsfähig gemacht, daß es fast leichter ist, die völlig unwirksamen, als die wirksamen Stoffe aufzuzählen. Eine Klassifizierung der einwirkenden Agenzien bietet zurzeit noch recht erhebliche Schwierigkeiten, da das chemische Verhalten der Silberhaloide gegen die betreffenden Stoffe kaum bekannt ist und sich wegen der meist geringfügigen Umsetzungen nur äußerst schwierig wird studieren lassen. Die Erforschung dieses wenig bekannten Gebietes erscheint jedoch in einer Zeit, in der die photographische Platte so häufig als Indikator bei dem Studium der *Radioaktivität* herangezogen wird, höchst wichtig. Von diesem Gesichtspunkt aus mag es denn wohl gerechtfertigt erscheinen, wenn ich im folgenden einen Versuch zu einer Klassifizierung der auf photographische Schichten wirkenden Agenzien unternehme. Mag derselbe auch viel dem Chemiker selbstverständliches bringen, so ergeben sich doch vielleicht einige neue Gesichtspunkte und Hinweise, die be-

sonders grade bei den photographischen Untersuchungen radioaktiver Stoffe von Wert sind.

A) Chemische Individuen.

I. Reduktionsmittel. In erster Linie wirken auf photographische Schichten solche Stoffe ein, deren elektrochemisches *Potential* positiver ist als dasjenige des Halogensilbers in der betreffenden Lösung.[1]) Wir wollen dahingestellt sein lassen, ob diese dem Halogensilber gegenüber als Reduktionsmittel fungierenden Stoffe direkt metallisches Silber oder erst Subhaloid bilden; wir wollen auch auf die Frage nach der Existenz der Subhaloide und nach der Lage ihrer Potentiale ebensowenig eingehen, wie auf die Frage, ob das entstandene Silber, resp. Subhaloid feste Lösungen mit dem Silberhaloid bildet; darüber läßt sich zurzeit noch nichts bestimmtes sagen. Mag aber die definitive Entscheidung ausfallen, wie sie will — soviel steht fest, daß die vielfach aus Unverständnis angefeindete „Silberkeimtheorie des Entwicklungsvorganges" sofort übersehen läßt, warum Reduktionsmittel die photographische Platte entwicklungsfähig machen.

II. Oxydationsmittel. Weit schwieriger steht es mit der Interpretation der Wirkung oxydierender Substanzen. Die von anderer Seite vertretene Auffassung, daß der Gelatine hierbei eine ausschlaggebende Rolle zukomme, ist falsch, denn auf völlig bindemittelfreie Schichten wirken, wie ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Braun gefunden habe, jene Stoffe ganz analog, wie auf Gelatineplatten. In erster Linie gehören in diese Körpergruppe die Persulfate, das Wasserstoffperoxyd u. a. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß das Halogensilber durch derartige Oxydationsmittel oberflächlich in Körper einer höheren Oxydationsstufe (Oxybromid, Peroxyd oder desgl.) übergeführt werde; ich erinnere dabei an die Versuche von H. Marshall,[2]) der durch Einwirkung von Persulfat auf Silbernitrat Silberperoxyd erhielt. Wenn diese Oxydationsprodukte des Halogensilbers von den Entwicklersubstanzen schnell reduziert werden, ohne daß (ausschließlich) normales Halogensilber als Zwischenstufe gebildet wird, dann wäre die Empfindlichkeit der Schichten gegen oxydierende Substanzen ebenfalls erklärt.

1) Vergl. G. Bredig, Eders Jahrbuch 1895. 19; R. Luther, Zeitschr. phys. Chem. **30.** 628. 1899; K. Schaum, Arch. f. wiss. Phot. **II.** 9. 1900.

2) Journ. chem. Soc. 1901. 156; Eders Jahrb. 1902. 461.

III. Fällungsmittel. Gewisse Stoffe vermögen das Halogensilber (oberflächlich) in noch schwerer lösliche Verbindungen überzuführen, wie z. B. die Sulfide; das sehr kleine Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers wird auch noch in den wässerigen Lösungen von Halogensilber beim Zusatz von Sulfhydrylionen überschritten. In welcher Weise das Schwefelsilber als Entwicklungskeim zu wirken vermag, läßt sich nicht sagen.

IV. Lösungsmittel. Wird das Halogensilber der photographischen Schicht (teilweise) unter Bildung komplexer Silberionen aufgelöst, so kann der Entwickler trotz der geringen Konzentration der Silberionen doch bei großer Zerfallgeschwindigkeit des Komplexes schneller eine Silberabscheidung herbeiführen, als bei reinem Halogensilber. — Eine Vermehrung der Silberionen durch die Einwirkung einer Säure, welche stärker ist, als die dem Halogensilber zugrunde liegende, kann kaum in Betracht kommen.

V. Indifferente Stoffe. Unter dieser Bezeichnung sollen diejenigen Körper zusammenbegriffen werden, deren etwaige chemische Wirkung auf Halogensilber vorerst gänzlich unerklärlich erscheint. In erster Linie wären zu nennen die schwachen Säuren, wie Essigsäure, Kohlensäure u. a., die z. T. eine sehr kräftige Wirkung auf die Platte ausüben. Sodann würden sich Stoffe anschließen, die überhaupt sehr wenig reaktionsfähig sind, wie Chloroform.[1])

VI. Verunreinigungen gewisser indifferenter Stoffe. Häufig läßt sich zeigen, daß die Einwirkung eines an sich ganz indifferenten Stoffes auf der Beimengung wirksamer Substanzen beruht. Besonders häufig täuscht die Gegenwart geringer Mengen von Wasserstoffperoxyd oder von Ozon eine große Wirksamkeit eines an sich harmlosen Körpers vor.[2]) In diese Gruppe wollen wir zunächst auch diejenigen Körper rechnen, bei denen die Anwesenheit oder die Bildung wirksamer Stoffe wahrscheinlich ist, wenn auch bisher der Beweis für die eigene Indifferenz noch nicht erbracht wurde. Wahrscheinlich gehören hierher:

1. gewisse unedle Metalle, welche nach J. Russell,[3]) A.

1) Siehe A. Reiss, Rev. Suisse Phot. **XV.** Heft 6—7; Phot. Mitt. 1903. 286. 305.

2) Bei der Gegenwart von Ozon werden die Verhältnisse durch *Oxydationsluminesszenz* kompliziert; siehe dazu J. Blaas und P. Czermak, Phys. Zeitschr. **5.** 363. 1904. (Zusatz b. d. Korr.)

3) Eders Jahrb. 1900. 338; siehe auch v. Lengyel, W. A. **66.** 1162. 1898; Colson, Eders Jahrb. 1901. 604.

Bogojawlenski[1]) u. a. photographisch wirksam sind; die Annahme der Bildung geringer Mengen von Wasserstoffperoxyd bei ihrer Oxydation ist nicht abzuweisen;

2. der Äthyläther, der nach unseren Versuchen erheblich auf photographische Schichten wirkt; infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff enthält derselbe bekanntlich leicht Wasserstoffperoxyd;

3. gewisse ätherische Öle, wie Terpentin- und Lavendelöl; da diese den Sauerstoff der Luft ozonisieren, läßt sich ihre Wirksamkeit auf Ozon zurückführen;[2])

4. der Methylalkohol, dessen Wirksamkeit wir feststellten; durch Oxydation an der Luft können Stoffe entstehen, welche wirksam sind (vielleicht auch Wasserstoffperoxyd, Ameisensäure u. a.).

Es mag noch ausdrücklich bemerkt werden, daß es auch zahlreiche Stoffe gibt, die selbst bei langer Einwirkungsdauer photographische Schichten nicht zu affizieren scheinen, wie das *Aceton.*

Wenn wir die bisherigen Betrachtungen zusammenfassen, so erkennen wir, daß unsere Kenntnis der Wirkungsart chemischer Agenzien auf photographische Schichten sich im Anfangsstadium befindet. Noch schlimmer steht es um die Interpretation der chemischen Vorgänge, wenn wir nicht nur die Erzeugung eines entwicklungsfähigen Bildes durch einen bestimmten Stoff, sondern die solarisationsähnliche *Umkehr* des „latenten Bildes“, die bei längerer Einwirkung gewisser Körper, z. B. des Wasserstoffperoxyds, des Persulfats etc. eintritt, ins Auge fassen. Bei der Unklarheit, die über das Wesen der photochemischen Solarisation herrscht, enthalte ich mich jeglichen Erklärungsversuches dieser verwickelten Erscheinungen.

Auf einen Punkt, der mir nicht unwesentlich scheint, möchte ich noch besonders eingehen. Das Halogensilber ist in photographischen Schichten, soweit zuverlässige Versuche vorliegen, immer *amorph*; in diesem Zustand ist es befähigt, fremde Stoffe unter Bildung *fester Lösungen* aufzunehmen. Ich habe schon öfter betont, daß ich die verschiedenen „Modifikationen“ des Bromsilbers, welche von Stas u. a. beschrieben sind (abgesehen von Unterschieden, die durch den Grad der Verteilung bedingt werden), durch den Gehalt an verschiedenen gelösten Stoffen (Bromiden etc.) erkläre. Eine eingehende Untersuchung über den Einfluß der im Halogensilber

1) Diese Zeitschr. **I.** 384. 1904.

2) Hierher gehört wahrscheinlich die Wirksamkeit von *Holz*, *Papier* etc. besonders nach Insolation, vgl. J. Blaas und P. Czermak, l. c. (Zusatz b. d. Korr.)

gelösten Salze etc. auf das photochemische und spektroskopische Verhalten derselben hat Herr Dr. Braun auf meine Anregung hin unternommen; wir werden demnächst darüber berichten. Daß bisweilen die im Halogensilber gelösten Stoffe, z. B. Ammoniak, reaktionsbeschleunigend bei der Entwicklung wirken können, ist erklärlich und muß auch in Betracht gezogen werden.

B) Elektronen.

Bekannt ist die sehr energische Wirkung von Elektronen auf photographische Schichten, welche wir uns durch folgende Gleichung interpretieren können:

$$Ag^{\cdot} + Br' + \mathfrak{E}' + \mathfrak{G}^{\cdot} \rightarrow Ag_{met} + Br + \mathfrak{G}.$$

Das Bromsilber dürfen wir sicher als spurenweise elektrolytisch dissoziiert ansehen; das negative Elektron $\mathfrak{E}'$ gibt seine Ladung an das Silberion ab und führt es in metallisches Silber über; das negative Bromion wird wahrscheinlich durch ein positives, infolge Ionenstoßes entstandenes Gasion (Atom- oder Molion) $\mathfrak{G}^{\cdot}$ entladen. Ob das Elektron ganz allgemein ein positives elektrolytisches Ion zu entladen vermag, wird von der Festigkeit, mit der das positive Elementarquantum an dem Atom gebunden ist, von der sog. „Haftintensität" abhängen. Zur Untersuchung dieser Frage habe ich folgenden Versuch ausgeführt, über den ich vor einiger Zeit schon kurz berichtete.[1])

Nach ca. 9stündigem Behandeln einer geerdeten Silbernitratlösung (die Bromionen konnten also ihre Ladung zur Erde abführen) mit der β- und γ-Strahlung von 1 mg Radiumbromid (nach Prof. Giesel, von Buchler-Braunschweig bezogen) beobachtete ich eine geringe Silberabscheidung auf der Oberfläche der Lösung.[2]) Es war auffällig, worauf auch Herr Dr. Stark-Göttingen privatim mich gütigst aufmerksam machte, daß schon nach so kurzer Zeit eine deutliche „*Radiolyse*" wahrnehmbar wurde; 1 mg Radiumbromid gibt nämlich ca. 10^{-12} Amp. pro Sek.; eine Ampèrestunde scheidet ca. 4 g Silber ab; in etwa 10 Stunden würde demnach die von 1 mg Radiumbromid gelieferte Strommenge $4 \cdot 10^{-11}$ g Silber abscheiden. Um einen ungefähren Anhalt zu bekommen, ob eine solche geringe Silbermenge überhaupt noch makroskopisch sichtbar

1) Diese Zeitschr. **II.** 42. 1904.

2) Mit KCl-Lösung erhielt ich bei vorläufigen Versuchen keine Wirkung (große Haftintensität des Kaliumions).

ist, wurde ein Stück Blattsilber 7,7 : 7,8 cm gewogen; es ergab sich ein Gewicht von 0,0133 g. 1 qmm Blattsilber wiegt also $2 \cdot 10^{-6}$ g, also $0,5 \cdot 10^6$ mal so viel, wie die durch Elektrolyse zu erwartende Silbermenge. Nun kann man sicher weit kleinere Mengen als 1 qmm des Blattsilbers noch sehen; aber wohl kaum den $0,5 \cdot 10^6$ten Teil eines Quadratmillimeters; es scheint demnach sich nicht um eine reine Elektrolyse durch negative Elektronen, sondern auch um elektrolytische Wirkungen der durch Ionenstoß entstandenen Gasionen zu handeln. Wie E. Bose[1]) in allerjüngster Zeit ausgeführt hat, kommt vielleicht in allererster Linie die kinetische Energie der Elektronen zur Erklärung ihrer chemischen Wirksamkeit in Betracht.

C) Gasionen.

Wir wollen nun noch die für die Erforschung der Radioaktivität wichtige Frage erörtern, ob auch die eigentlichen Gasionen, d. h. die Atom- und Molionen, photographische Wirksamkeit besitzen, ob sie also überhaupt befähigt sind, ihre elektrische Ladung an elektrolytische Ionen abzugeben. Dabei wollen wir annehmen, daß das ionisierte Gas *nur* Gasionen, aber keine Elektronen enthält (andernfalls wäre seine Wirkung im Sinne der im Abschnitt B) gegebenen Erklärung zu interpretieren). Der Reaktionsmechanismus wäre für die Wirkung der Gasionen $\mathfrak{G}^{\cdot}$ und $\mathfrak{G}'$ analog der oben gegebenen Gleichung folgendermaßen zu formulieren:

$$Ag^{\cdot} + Br' + \mathfrak{G}' + \mathfrak{G}^{\cdot} = Ag_{met} + Br + \mathfrak{G}\mathfrak{G}.$$

Ob bestimmte Gasionen befähigt sind, eine derartige elektrochemische Wirkung hervorzubringen, wird ganz wesentlich von der „Haftintensität“, mit welcher die elektrische Ladung an den Gasionen haftet, abhängen. Bei elementaren Gasen wird man im allgemeinen annehmen dürfen, daß die Haftintensität je nach dem Charakter des betreffenden Elementes nur bei den positiven oder nur bei den negativen Ionen einen erheblichen Wert hat. Ebenso spielt natürlich auch die Haftintensität der in Frage kommenden elektrolytischen Ionen eine ganz wesentliche Rolle. Haben wir z. B. die Ionen $Ag^{\cdot}$ und Br' und die Gasionen $\mathfrak{G}^{\cdot}$ und $\mathfrak{G}'$, von denen das letztere eine geringe Haftintensität hat, so wird dieses leicht das Silberion, dessen Entladungsbestreben auch ein großes ist, in den metallischen Zu-

1) Phys. Z. 5. 329. 1904.

stand überzuführen vermögen. Das Bromion hält aber seine Ladung sehr fest; und wenn auch bei dem positiven Gasion ein geringes Entladungsbestreben vorliegt, so wäre der Fall denkbar, daß eine elektrolytische Wirkung zwischen diesen Komponenten nicht zustande käme; das würde aber in der elektrolytischen Lösung eine Ansammlung überschüssiger negativer Ionen, also eine starke elektrostatische Ladung hervorrufen, die möglicherweise dem geringen Entladungsbestreben der Ionen entgegenwirken könnte.

Um der Frage experimentell näher zu treten, versuchte ich durch die α-Strahlung des *Poloniums,* die wohl sicher aus molisierten positiven Elektronen besteht, das Anion ($PtCl_6''$) des Kaliumplatinchlorids zu entladen; irgend eine Wirkung vermochte ich jedoch nicht zu beobachten, was vielleicht mit den geschilderten Möglichkeiten (hohe Haftintensität des Kaliumions etc.) zusammenhängt. Das Poloniumpräparat war allerdings auch ziemlich wenig wirksam, und sollen geeignete Substanzen auf ihr Verhalten gegen das neue Marckwaldsche Präparat untersucht werden.

Zweckmäßiger, als mit dem Polonium, würden Versuche mit auf anderem Wege ionisierten Gasen sein, bei denen die Abwesenheit negativer Elektronen wahrscheinlich ist. Bei der Unsicherheit auf diesem Gebiet wird man für das Fehlen von Elektronen allerdings niemals eine Garantie haben; doch darf man annehmen, daß unverdünnte Gase, die bei tieferen Temperaturen ionisiert sind — und zwar nicht durch Radium- oder Kathodenstrahlen — keine freien Elektronen enthalten, sondern daß diese, falls sie überhaupt gebildet würden, ihrer geringen Geschwindigkeit wegen sich sehr schnell molisiert (mit Atomen, Molekeln oder desgl. assoziiert) haben.

Das Vorhandensein von Ionen (Elektronen und Gasionen) erkennt man an dem elektrischen Leitungsvermögen des betreffenden Gases; Ionen haben auch die Fähigkeit, das von R. von Helmholtz[1]) entdeckte Dampfstrahlphänomen auszulösen. Die Untersuchungen von R. von Helmholtz und F. Richarz,[2]) sowie die neuesten Versuche von F. Richarz[3]) und seinen Schülern haben gezeigt, daß ein sehr weitgehender Parallelismus zwischen Leitfähigkeit im Gaszustand und Erregung des Dampfstrahlphänomens besteht.

1) W. A. **32.** 1. 1889.

2) W. A. **40.** 161. 1890.

3) F. Richarz, W. A. **59.** 592. 1896; W. Lemme, Dissertation, Greifswald 1901. Naturw. Rdsch. 1901; A. Uhrig, Dissertation, Marburg 1903. Naturw. Rdsch. 1903.



Das letztere wird aber nicht ausschließlich durch Ionen hervorgerufen, sondern auch durch andere Körper und Vorgänge, über welche folgende Tabelle eine kleine (nicht vollständige) Übersicht gibt.[1])

I	II	III	IV			
Temperatur-erniedrigung	Auflösung fremder Stoffe	Reaktionen im Dampfstrahl	Gasionen			
			a	b	c	d
Eis	CS_2	K, Na	NH_3 konz.	Ozon zerfallend	Äthyläther	Gase, ionisiert durch:
Wasser Kalt zerstäubt	Aceton	Anhydride	Säuren	H_2O_2 zerfallend	Methylalkohol	1. Becquerel- und Kathodenstrahlen, 2. elektrische Entladungen, 3. ultraviolettes Licht od. Röntgenstrahlen, 4. glühende Körper oder Verbrennungen, 5. Hindurchperlen durch Wasser.

Die Wirkung der unter II angeführten Stoffe kommt zum Teil auch (wie bei I) auf Temperaturerniedrigung hinaus; auch kann es sonst bei verschiedenen Körpern zweifelhaft erscheinen, welcher Gruppe sie zuzuerteilen sind. Die nähere Diskussion gehört nicht hierher. Für unsere Frage kommen nur die in der IV. Kolonne aufgeführten Stoffe in Betracht, da sie sowohl Leitfähigkeit als Dampfstrahlphänomen geben, somit die Gegenwart von Ionen zweifellos ist. Dabei werden wir zunächst noch diejenigen Fälle ausschalten, bei denen das Vorhandensein von Elektronen gewiß oder wahrscheinlich ist, wie IVd 1. Die unter IVa verzeichneten Stoffe sind hinsichtlich ihres Leitungsvermögens im Dampfzustand noch wenig untersucht, sind aber auch aus anderen Gründen (Wirkung der flüssigen Stoffe auf die Platte etc.) hier belanglos. Auch die unte IVb verzeichneten Körper, Ozon und Wasserstoffperoxyd, vermögen in Anbetracht ihrer Eigenschaft als Oxydationsmittel (vergl. Abschnitt A, II.) keinen Aufschluß über die Frage nach der photographischen Wirksamkeit von Gasionen zu geben. Bei den unter IVc angeführten Körpern, Äthyläther und Methylalkohol, ist die Anwesenheit von Gasionen zurückzuführen auf Oxydation durch den Luftsauerstoff; beim Äthyläther entsteht (langsam zerfallendes) Wasserstoffperoxyd, beim Methylalkohol möglicherweise dasselbe, oder Ameisensäure u. dergl.

1) Vergl. die Arbeiten von J. J. Thomson, Townsend, Lenard und Wolf u. a. Siehe K. Schaum, Marburger Sitzungsber. 1902. 115.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Gasionen kommen also nur die unter IVd2—5 angeführten ionisierten Gase in Betracht; aber auch hier muß noch eine geeignete Auswahl getroffen werden, denn ionisierter Sauerstoff resp. ionisierte Luft dürfen des Ozongehaltes wegen nicht verwendet werden; andererseits würden auch die nach der Entladung entstehenden freien Sauerstoffatome die Verhältnisse komplizieren; letzteres Bedenken läge auch bei der Verwendung von Wasserstoff vor. Man müßte zu einer einwandfreien Untersuchung also ein Gas wählen, das weder an und für sich wirkt, noch auch Ionen bildet, die nach der Entladung chemisch mit dem Halogensilber zu reagieren vermögen. Demnach käme wohl in erster Linie nur Stickstoff in Frage, der sich aber nur wenig ionisieren läßt. Stickstoff würde aber insofern sehr geeignet sein, als das Entladungsbestreben von Stickstoffionen wahrscheinlich ein großes sein wird.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 14. Juni 1904.)

Zur Definition der Radioaktivität.

Von Karl Schaum.

In dem kürzlich erschienenen ersten Heft des „Jahrbuchs der Radioaktivität und Elektronik“[1]) gibt der Herausgeber J. Stark eine interessante Zusammenstellung der vorgeschlagenen Erklärungen der *Radioaktivität.* Die Mannigfaltigkeit der mitgeteilten Hypothesen ist meiner Ansicht nach zum großen Teil dadurch begründet, daß der Begriff „radioaktiv“ bisher nicht scharf genug präzisiert worden ist, resp. keine der gegebenen Definitionen allgemeine Anerkennung gefunden hat. Deshalb scheint mir der Vorschlag nicht unzweckmäßig, zunächst einmal eine *einheitliche Definition* des Begriffes „Radioaktivität“ zu schaffen; eine Übereinstimmung aller interessierten Forscher zu erzielen, wird natürlich sehr schwierig sein; um so wünschenswerter ist es demgemäß, daß sich recht viele Physiker und Chemiker zu dieser Frage äußern.

1) Leipzig 1904, S. Hirzel.

J. Stark, der sich um die Erforschung und Systematik der Elektronenlehre große Verdienste erworben hat, schließt sich der von Frau Curie, H. Becquerel und besonders von E. Rutherford und F. Soddy vertretenen Hypothese der *atomistischen Umwandlung* radioaktiver Substanzen an. Mag dies für das Radium und das Thor zutreffen, so scheint es mir doch nicht zweckmäßig, als Radioaktivität überhaupt „die Umwandlung eines chemischen Atoms in ein Atom anderer Art" zu definieren, wie das J. Stark tut mit dem Zusatz: „Die Aussendung von elektrischen Strahlen ist gemäß dieser Definition weder ein notwendiges, noch ein hinreichendes Merkmal der Radioaktivität; sie kann beispielsweise durch Temperaturerhöhung bewirkt werden, ohne daß chemische Atome sich in dem obigen Sinne umwandeln; es ist andererseits eine solche Umwandlung möglich, ohne daß elektrische Strahlen dabei entstehen."[1])

An einer anderen Stelle[2]) sagt J. Stark: „Wie oben ... dargelegt wurde, ist die Aussendung von Elektronen und Entstehung von Ionen bei irgend einem Vorgang weder ein notwendiges, noch ein hinreichendes Merkmal dafür, daß der Vorgang radioaktiv sei. Wir brauchen indes nicht die Hypothese der atomistischen Umwandlung zur Definition der Radioaktivität einzuführen. Zur Charakterisierung der radioaktiven Umwandlung und zu ihrer Unterscheidung von der gewöhnlichen chemischen Umwandlung genügt vorderhand ihre Unabhängigkeit von der Temperatur."

Das letztere Kriterium scheint nach den Untersuchungen von St. Meyer und E. von Schweidler[3]) doch noch nicht ganz gesichert;[4]) ganz abgesehen davon will es mir aber nicht angängig erscheinen, in der von J. Stark geschehenen Weise zu definieren. Ein Vorgang, bei dem *keine Elektronen* oder desgl. emittiert werden, kann meines Erachtens *nicht* als „*radioaktiv*" bezeichnet werden, das widerspräche ganz und gar dem eigentlichen Inhalt dieses Wortes; ein radioaktiver Körper muß doch wohl seine Aktivität durch Aussendung einer Radiation dokumentieren. Als *Kriterium* für Radioaktivität scheint mir also die *Emission* einer *Strahlung* notwendig; selbst-

1) l. c. p. 1.

2) l. c. p. 77.

3) Phys. Z. **5.** 319. 1904.

4) Vergl. dazu jedoch die Erklärung des Temperatureinflusses auf p. 320 der erwähnten Abhandlung; siehe ferner P. Curie, Phys. Z. **5.** 346; E. Bose, Phys. Z. **5.** 356. (Zusatz bei der Korr.)

verständlich kommen alle gewöhnlichen thermaktinen und allaktinen Strahlungserscheinungen hierbei nicht in Betracht, sondern nur die Aussendung von *Ionen.* Und zwar wird man nicht nur die Elektronen in Betracht zu ziehen haben, sondern auch die Gasionen im engeren Sinne (Atom- und Molionen), da es sicher unzweckmäßig wäre, das nur α-Strahlung liefernde Polonium nicht als radioaktiv anzusehen.

Diese Aussendung von Ionen muß meiner Auffassung nach bei radioaktiven Körpern *freiwillig,* d. h. ohne Zufuhr fremder Energie, erfolgen; es wäre natürlich unzweckmäßig, solche Systeme, bei denen die Ionenemission erzwungen wird, als radioaktiv zu bezeichnen, wie die Kathode im Hittorfschen Rohr, elektrische Spitzen, mit ultraviolettem Licht bestrahlte geladene Körper, glühende (nicht verbrennende) Stoffe u. a., oder auch Systeme, in denen Ionen erzeugt werden, wie in Gasen unter dem Einfluß kurzwelliger oder Röntgenstrahlen.

Von den freiwillig verlaufenden Fällen der Ionenemission wäre der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation im Dampfraum auszuschließen, da es sich um eine Wirkung des Lösungsmittels (Wasserdampf) handelt. Was nun die anderen Fälle von Ionenaussendung betrifft, so scheint es mir der Erwägung wert, ob man die Bezeichnung „Radioaktivität" nur dann anwenden will, wenn eine atomistische Umwandlung, wie sie beim Radium und Thor wahrscheinlich ist, der Erscheinung zugrunde liegt, oder ob man mit diesem Namen auch die bei molekularer Umsetzung von Elementen und Verbindungen (vielleicht auch von Systemen chemischer Individuen) erfolgende Ionenemission bezeichnen will. Im ersteren Falle würde man unter Radioaktivität also nur „radioaktive Atomumwandlung", im letzteren überhaupt „radioaktive chemische Umsetzung von Individuen (resp. Systemen)" verstehen. J. Stark sagt bei Besprechung der „Hypothese der molekularen Umwandlung": „Über die Ursache der Instabilität der radioaktiven Moleküle sagt die Hypothese der molekularen Umwandlung ebensowenig etwas wie die Hypothese der atomistischen Umwandlung über die Instabilität der aktiven Atome." Dazu möchte ich bemerken, daß R. Schenck[1]) darauf hingewiesen hat, daß es sich um den freiwilligen Zerfall *endothermer,* also instabiler Gebilde handelt.

Es scheint mir fraglich, ob es jetzt schon zweckmäßig ist,

1) Sitzungsber. Akad. Berlin 1904. 37.



atomistische Umwandlung als Grundlage für die Radioaktivität anzunehmen; auch J. Stark scheint diese Hypothese nicht unbedingt dazu erheben zu wollen.

Dann aber sehe ich keinen Grund ein, warum man nicht mit R. Schenck auch z. B. das freiwillig zerfallende *Ozon* als radioaktiv ansehen soll,[1]) wogegen J. Stark Einspruch erhebt. Dazu kommt noch, daß es nicht außerhalb des Bereichs der Möglichkeit liegt, daß die Beziehungen zwischen Radium und Helium etc. ähnliche sind, wie zwischen Ozon und Sauerstoff. Ionen sind im Ozon sicher enthalten, wie schon Versuche von R. von Helmholtz und F. Richarz[2]) über die Erregung des Dampfstrahlphänomens wahrscheinlich machten, und die Messungen über die Leitfähigkeit des Ozons von A. Uhrig,[3]) sowie die neueren Untersuchungen von F. Richarz und R. Schenck[4]) bewiesen. Ob nur Gasionen oder auch Elektronen im Ozon enthalten sind, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden, hat aber auch, wie oben bemerkt, meines Erachtens für die vorliegende Frage keine Bedeutung. Doch mag angeführt werden, daß nach P. Villard[5]) Ozon durch Aluminiumfolie hindurch auf die photographische Platte wirkt, was möglicherweise auf Elektronen deutet.

Konsequenterweise dürfte alsdann die Ausdehnung des Begriffes „radioaktiv" auf freiwillig zerfallende Verbindungen, die bei ihrer Umwandlung Ionen bilden, nicht zu umgehen sein. Hierher gehörte das Wasserstoffperoxyd, bei dem die Emission von Ionen bewiesen ist; die Frage, ob nur Gasionen oder auch Elektronen, ist auch hier noch nicht entschieden; daß letztere vielleicht mitspielen, ist auf Grund der L. Graetzschen interessanten Beobachtungen[6]) über die Durchlässigkeit von Aluminiumfolie, Blattgold u. a. für die Wasserstoffperoxydemanation nicht unwahrscheinlich, wenn es auch — ebenso wie beim Ozon — noch weiterer eingehender Versuche zur Lösung der Frage bedarf.

Schließlich scheint es mir noch diskutabel, ob man nicht auch freiwillig verlaufende chemische Prozesse in den Kreis der Betrachtung ziehen will, bei denen Ionen emittiert werden, also auch

1) Siehe auch F. Richarz u. R. Schenck, Sitzungsber. Akad. Berlin 1903. 1102.
2) W. A. **40.** 161. 1890.
3) Dissertation Marburg 1903.
4) l. c.
5) Bull. soc. franç. Phys. 1902. No. 175.
6) Phys. Z. **4.** 160. 271. 1903.

gewisse Systeme von Körpern als radioaktiv bezeichnen darf. In erster Linie wären hier die Verbrennungsvorgänge aller Art zu nennen.

Es scheinen mir also wesentlich zwei Möglichkeiten der Definition der Radioaktivität vorzuliegen, von denen mir, wie schon gesagt, die zweite als die von keinen hypothetischen Anschauungen gebrauchmachende, die sympathischere wäre:

„Radioaktiv ist ein Stoff, welcher bei freiwilliger Umwandlung einer in ihm enthaltenen Atomart Ionen emittiert;“

oder:

„Radioaktiv sind alle chemischen Individuen (ev. auch Systeme von Stoffen), welche bei freiwilliger chemischer Umsetzung Ionen emittieren.“

Marburg a. L., Physikal. Institut.

(Eingegangen am 21. Juni 1904.)

Über neue Lumineszenzerscheinungen.

Von M. Trautz.

Daß bei einer Anzahl chemischer Vorgänge schon weit unterhalb der durch Annahme reiner Temperaturstrahlung geforderten Temperatur von etwa 525° ein Leuchten auftritt, ist schon lange bekannt. Es sei nur unter anderem an das Leuchten verwesender Stoffe, langsam verbrennenden Phosphors, auskristallisierenden Arsentrioxyds und sich oxydierender Imidazolderivate erinnert, sowie an das, was bei der Polymerisation von Aldehyden auftritt. Es schien mir nicht wahrscheinlich, daß diese Lumineszenz nur auf so wenige Fälle beschränkt sein solle. Versuche, die mit Arsentrioxyd in salzsaurer Lösung angestellt wurden, legten den Gedanken nahe, daß das Leuchten der Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Kristalles oder der Orientierungsgeschwindigkeit eines flüssigen oder glasig erstarrten Tröfchens zu einem Kristall, jedenfalls aber der in der Zeiteinheit frei werdenden Gesamtenergie annähernd proportional sei.

Zunächst wurde die Fruchtbarkeit der ersteren Anschauung geprüft, nach der die Wachstumsgeschwindigkeit das Maßgebende ist. Es wurde wasserfreies Natriumacetat geschmolzen, etwa 20°



über den Schmelzpunkt erhitzt und dann sorgfältig unterkühlt. Wurde die Unterkühlung äußerst weit getrieben, so war die Lichterscheinung, die sich in der Tat einstellte, geringer, als wenn man nur mäßig unterkühlte. Wurde Unterkühlung durch Rühren mit einem infizierten Glasstab vermieden, so trat überhaupt kein sichtbares Leuchten auf. Es leuchteten nur die Partieen, wo eben Erstarrung stattfand, also die Ränder der Kristallblätter. Anfangs ist das Licht nur für die Stäbchenschicht wahrnehmbar, später auch beim direkten Hinsehen. Von einer Oxydation des Salzes durch den Luftsauerstoff kann als Ursache des Leuchtens nicht die Rede sein, da die Erscheinung auch im mit Stick-, Wasser- oder Sauerstoff gefüllten Raum mit ganz der gleichen Intensität auftritt. Kaliumacetat zeigt dieselbe Erscheinung. Beide Salze kristallisieren so, daß der erstarrte Kuchen aus relativ wenigen, aber großen Kristallen besteht. Mischt man sie im äquimolaren Verhältnis, so leuchtet das Gemisch nur wenig und erstarrt dabei zu einer harten, strahligen Masse, die aus viel mehr Individuen besteht. Auch findet hier kein so starkes Aufbersten und Aufwölben des Kristallkuchens statt, wie bei den Einzelsalzen. Auch Natriumhydroxyd zeigt Erstarrungslumineszenz, jedoch weit schwächer und in Form von Funken. Diese letztere Erscheinung ist noch nicht in allen Fällen reproduzierbar. Der Grund hierfür kann noch nicht angegeben werden.

Da es bekannt ist, daß Baryumchlorat beim Auskristallisieren zu leuchten pflegt, so wurde eine große Anzahl anderer Salze auf Kristallisationsleuchten geprüft, teils durch mich, teils auf meine Anregung hin durch Herrn P. Schorigin. Ich richtete dabei mein Augenmerk vor allem auf die dem Baryumchlorat nächst verwandten Stoffe, Chlorate, Bromate und Jodate der Erdalkalimetalle. Ein nicht geringer Teil der untersuchten Salze zeigte in der Tat das vermutete Leuchten. Auch eine größere Anzahl organischer Stoffe wiesen dieselbe Erscheinung auf.

Über das Kristallisationsleuchten sei folgendes Allgemeine bemerkt, was sich auf Beobachtungen an den schon bekannt gewesenen Fällen: Arsentrioxyd, Baryumchlorat, Natriumfluorid, Kaliumnatriumhydrosulfat, sowie an den neu gefundenen stützt.

1. Das Leuchten ist wahrscheinlich nicht abzuleiten von einer Verunreinigung der betreffenden Stoffe mit irgend einem lumineszierenden Stoff. Durch fraktionierte Auskristallisation ändert sich nichts in Intensität und Qualität des Leuchtens. Läßt man ferner Baryum- und Kaliumchlorat zusammen kristallisieren und trennt dann

die Salze wieder durch Kristallisation, so zeigt Baryumchlorat sein Leuchten wie vorher und Kaliumchlorat leuchtet nicht, wie das auch vorher so war. Baryumbromat, bei dem Herr Schorigin ein deutliches Leuchten feststellte, konnte ebensowenig Kaliumbromat infizieren.

2. Das Leuchten ist auch vom Lösungsmittel abhängig, wie schon Bandrowski feststellte. So leuchtet Arsentrioxyd nur, wenn aus salz-, bromwasserstoff- oder schwefelsaurer, nicht, wenn aus ammoniakalischer Lösung auskristallisierend. Saures Kaliumnatriumsulfat leuchtet nur, wenn die Lösung Kalium und Natrium ziemlich genau in demselben Verhältnis enthält, wie die Kristalle. An eigenen Beobachtungen will ich hinzufügen, daß Zusätze von fremden Salzen, z. B. zu Baryumchlorat, dessen Leuchten meist nicht beeinträchtigen, sofern die Menge der Zusätze nur 5—10 % beträgt. Größere Zusätze vermögen mitunter das Leuchten zu verhindern. Die Auskristallisation aus heißer Lösung erfolgt bei Gegenwart von etwa 20 % Baryumhydroxyd (auf 80 % Baryumchlorat) ohne Leuchten. Zusatz von 5 % Salpetersäure oder 3 % Chlorsäure verhindert das Leuchten ebenfalls. Ebenso tritt es in etwa 30(Vol.)prozentigem Alkohol als Lösungsmittel nicht mehr auf. Erhöhung der inneren Reibung verhindert schließlich auch das Auftreten von Licht. Einzelheiten und Zahlenangaben über die Wirkung von Zusätzen will ich für den ausführlichen Bericht aufsparen, in dem die Ergebnisse meiner Versuche im einzelnen angegeben werden sollen. Erwähnt sei nur noch, daß geringe Eigenfärbung der Lösung genügt, um kein Leuchten mehr wahrnehmen zu lassen.

3. Das Licht tritt in fast allen Fällen einzig und allein nur dann auf, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Ist es erreicht, so kann der Effekt auch durch heftiges Reiben mit Glas- oder Metallstäben nicht mehr hervorgebracht werden. Nur ganz wenige Substanzen zeigen Triboluminescenz unter ihrer eigenen gesättigten Lösung. Ferner darf die Übersättigung nicht minimal sein. Abkühlen unter fortwährendem Rühren, wenn dies auch langsam geschieht, läßt kein starkes Leuchten zustande kommen. Nur bei Arsentrioxyd gelingt es trotzdem, jedoch ist das Licht immerhin schwächer. Vielleicht findet die Hydrolyse der Arsensalze langsam statt. Andere Möglichkeiten zur Erklärung der Erscheinung sollen noch erwähnt werden. Häufig zeigen kristallumineszierende Stoffe im trockenen Zustand Triboluminescenz, manche Thermolumineszenz, einige eine nur wenige Sekunden dauernde Photolumineszenz.

4. Das Leuchten ist am stärksten bei mäßiger Übersättigung, so daß nach oberflächlicher Schätzung die relative Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Kristalles maximal ist.

5. Das Leuchten kann in stark und schwach dissoziierenden Lösungsmitteln auftreten.

6. Die Farbe des Lichtes ist weiß, oft grünlich, nur in einem Falle gelblich, bei Fluornatrium; meist ist der Effekt sehr blendend, die Erscheinungen sind einander alle äußerst ähnlich in der Qualität.

7. Der Effekt tritt auf, einerlei, ob Glas-, Porzellan-, Platin- oder Silbergefäße benutzt werden und ob die Flüssigkeit zur Erde abgeleitet ist oder nicht. Ferner ist er von Substanz und Isolation des Rührstabes unabhängig.

8. Lichterscheinungen beim Übergang aus dem Gaszustand in den festen konnten mit völliger Sicherheit bis jetzt nicht nachgewiesen werden, denn das Leuchten, das in seltenen Fällen auftrat, war nicht reproduzierbar. Auch begegnet die Bereitung mäßig unterkühlter Dämpfe von geeigneten Stoffen großen Schwierigkeiten, ganz abgesehen von physiologischen Fehlerquellen.

Allgemein läßt sich bis jetzt über jede leuchtende Kristallisation sagen, daß die Intensität und Häufigkeit der Funken durch alle die Umstände sich steigern läßt, die die relative Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Kristalles steigert. Durch sorgfältige Beachtung dieses a priori vermuteten Umstandes hoffe ich, die Anzahl leuchtender Kristallisationen noch bedeutend, vielleicht beliebig, vergrößern zu können, wie das Auffinden der neuen Fälle in der Tat nur durch Verfolgung dieses Prinzips gelang. Vielleicht allerdings existieren auch umgekehrte Fälle, wo durch Belichtung Ausscheidung erfolgt. Hierauf weisen die freilich noch sehr unsicheren Beobachtungen über Photokristallisation hin, die ich ebenfalls in den Kreis meiner Untersuchung ziehe. Im allgemeinen jedoch sorge man dafür, daß nur wenige Keime auftreten, um einen kräftigen Effekt zu erhalten. Da eingesäte Kristalle, selbst wenn sie sehr klein sind, selbst kein Leuchten hervorbringen, so kann man entweder annehmen, daß ein Kristall so lange leuchtet, als er äußerst klein und daher seine Zunahme im Verhältnis zur eigenen Masse noch beträchtlich ist, oder man sieht den Zeitpunkt des stärksten Leuchtens in dem Moment, wo sich das Tröpfchen zum Kristall orientiert. Hierbei können äußerst kleine Potentialdifferenzen in der Umgebung des werdenden Kristalles auftreten, die vielleicht mit der Erzeugung des Funkens zusammenhängen. Wachstums-, wie Orientierungs-

geschwindigkeit wird von der Diffusionsgeschwindigkeit und der orientierenden Kraft abhängen, von welch letzterer man noch äußerst wenig aussagen kann. Durchlässigkeit der Lösung und des Kristalles für verschiedene Wellenlängen spielt hier vielleicht auch eine Rolle. Auch der Einfluß einer Polymerisation und der Aufhebung der elektrolytischen Dissoziation wird zu beachten sein. Doch hat man diese beiden Umstände wohl bisher einseitig überschätzt. Über den Zusammenhang zwischen der Disposition einer Substanz zum Leuchten und ihren anderen Eigenschaften, sowie darüber, ob Belichtung das Lösungsgleichgewicht merklich verschiebt, sind messende Versuche im Gange.

Auf Grund meiner eigenen Versuche und derer, über die Herr Schorigin in einer bald erscheinenden Arbeit berichten wird, läßt sich für leuchtende Reaktionen im allgemeinen der Satz aufstellen: Weit unter 500° läßt sich eine große Anzahl von Reaktionen zum Leuchten bringen, wenn man nur die Reaktion ausreichend beschleunigt. Die Lichtintensität ist ceteris paribus annähernd proportional der Reaktionsgeschwindigkeit.

Von anorganischen Reaktionen leuchten vor allem solche, bei denen die Halogene oder Ammoniak beteiligt sind. Bekannt ist ja schon lange die Einwirkung von Chlor auf warmes Ammoniak. Wendet man statt Chlor Brom an, so erhält man ebenfalls eine Lichterscheinung, die wegen ihrer Gefahrlosigkeit und des scheinbar ziemlich einfachen Vorganges gegenwärtig näher untersucht wird. Einwirkung von Perchlorsäure auf Kalkhydrat, von Monobromschwefel auf konzentrierte Ätzkalilösung und eine Anzahl anderer analoger Vorgänge gehören ebenfalls hierher. Hierbei treten keine Funken auf, sondern die ganze Reaktionsstelle leuchtet.

Organische leuchtende Reaktionen finden sich besonders bei Oxydation oder bei Halogenierung. Daß der Lichteffekt bei Polymerisationen auftreten kann, ist schon bei den Aldehyden bekannt gewesen. Interessant ist, daß umgekehrt Lichteinwirkung oft Polymerisation hervorruft.

Von aliphatischen Verbindungen leuchten bei der Oxydation vor allem: Fettsaure Salze, Fettsäureester, Aldehyde und Amylalkohol, von ungesättigten Verbindungen besonders stark Allylalkohol.

Aromatische Verbindungen zeigen vor allem dann Reaktionslumineszenz, wenn sie Stickstoff im Ring enthalten oder als Ammoniakderivate aufgefaßt werden können, ferner dreiwertige Phenole und Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen. Als Beispiele seien

unter anderem angeführt: Acetanilid, Diphenylamin, Tannin, Gallussäure, Pyrogallol, Acenaphten, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Karbazol und Papaverin. Das Leuchten tritt hier vor allem bei Oxydation mit farblosen oder beim Vorgang sich entfärbenden Oxydationsmitteln, ferner bei Halogenierung oder auch beim bloßen Erhitzen bis zur Zersetzung in indifferenten Gasen auf. Herr P. Schorigin hat ein Rezept ausprobiert, das eine sehr schöne Leuchterscheinung hervorzurufen gestattet.

35 ccm Kaliumkarbonatlösung (wässr. 50 %),
35 ccm Pyrogallollösung (wässr. 10 %),
35 ccm Formaldehyd (ca. 35 %) kalt gemischt, dazu
50 ccm 30 %ig. Wasserstoffsuperoxyd rasch zugefügt.

Unter starkem Schäumen entsteht ein glühend rötlicher Schein. Die Erscheinung wird soeben quantitativ erforscht.

Die Intensität des Effektes kommt in den besten Fällen der leuchtenden Phosphors gleich, die schwächsten Erscheinungen sind nur sehr gut angepaßtem Auge wahrnehmbar. Starkes Leuchten dauert meist nur wenige Minuten, in manchen Fällen aber kann stunden-, ja wochenlanges Leuchten auftreten. Das Abklingen scheint etwa logarithmisch zu erfolgen. Die Farbe des Lichtes ist gelblich- bis blaugrün, in wenigen Fällen rötlich, von der Eigenfärbung der leuchtenden Flüssigkeit stark beeinflußt. Sehr stark gefärbte Flüssigkeiten leuchten selten stark. Das Spektrum des Lichtes optisch zu untersuchen, erwies sich sowohl beim Kristallleuchten, als auch hier wegen der Schwäche des Effektes als undurchführbar. Spektrographische Aufnahmen werden soeben ausgeführt, sind aber sehr mühsam, weil tagelange Exposition nötig ist, die fotwährende Arbeit erfordert. In manchen Fällen, sowohl beim Kristall- als beim Reaktionsleuchten, durchdringen die Strahlen schwarzes Papier, doch ist auch hier lange Expositionsdauer vonnöten. Wirkungen auf Fluoreszenzschirme mit Zink-, Calcium-, Baryum-, Strontiumsulfid oder Baryumplatincyanür konnten mit Sicherheit bis jetzt nicht konstatiert werden, weder beim Kristallleuchten, noch bei leuchtenden Reaktionen. Phosphoreszenz wird oft verstärkt. Auch diese Wirkung befindet sich in Untersuchung. Ebensowenig war bei beiden eine Wirkung auf das Elektroskop mit Sicherheit zu bemerken, sei es, daß die Strahlen auf den Zerstreuungskörper fielen, sei es, daß Luft, die langsam oder rasch die Lösung passiert hatte, auf ihn strömte. Die Beeinflussungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen. Drehung der Polarisationsebene durch

leuchtende Amarin- oder Lophinlösungen konnte nicht bemerkt werden. Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit scheint das Intensitätsmaximum des Spektrums nach den kleinen Wellen zu verschieben. Auf die Möglichkeit, den von Chemilumineszenz herrührenden Teil der Strahlungsenergie zu bestimmen, wie überhaupt auf die Theorie der Erscheinungen will ich erst dann eingehen, wenn die dahin gerichteten Messungen zu befriedigendem Abschluß gekommen sind. Die Durchlässigkeit der verwendeten Lösungen für verschiedene Wellenlängen wird wohl auch hier Wichtigkeit haben. In allen bis jetzt geprüften Fällen findet Absorption langer Wellen und umgekehrte Fluoreszenz statt, wobei starke lange Wellen in kürzere transformiert werden. Starkes ultrarotes Licht verstärkt in diesen Fällen oft das Leuchten. Der hohe Temperaturkoeffizient schließt sich diesen Tatsachen an. An der Umkehrung der leuchtenden Reaktionen durch Belichtung wird noch gearbeitet.

Das Gebiet leuchtender Vorgänge ist ein ganz ungemein großes, es vergrößert sich mit jeder Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Nach den bisherigen Untersuchungen, die fortgesetzt werden und über die bald im einzelnen berichtet werden soll, gibt es, vor allem, was Oxydationen organischer Substanzen betrifft, nur wenige, die bis jetzt noch nicht zur Lumineszenz gebracht werden konnten.

Freiburg i. B., Phil. Abteilung des Chem. Lab. der Universität.

(Eingegangen am 12. Juni 1904.)

Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen.

Von Emil Bose.

In den letzten zwei Jahren habe ich eingehend einen möglichst einfachen Fall der chemischen Wirkung der Kathodenstrahlen der Untersuchung unterzogen mit der speziellen Absicht, zu prüfen, ob die durch die Strahlen bewirkte chemische Umsetzung nach Faradays Gesetz als rein elektrochemische Wirkung erfolge oder nicht. Es wurde in einer geeigneten Versuchsanordnung, welche das intensive Bestrahlen einer größeren Elektrolytoberfläche (ca. 200 qcm) ohne innere Elektroden im Vakuum gestattete, heißgesättigte Ätzkalilösung lange Zeit der Wirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Es fand Reduktion unter Bildung von Wasserstoff statt. Die von dem Elektrolyten aufgenommene Elektrizitätsmenge wurde mit Hilfe eines Wasserstoffvoltameters unter vermindertem



Druck gemessen. Die Ableitung dieser Elektrizitätsmenge geschah durch eine im Elektrolyten befindliche, in den Boden des Versuchsgefäßes eingeschmolzene Platinelektrode, oder, um *jede* innere Elektrode zu vermeiden, mit Hilfe des Warburgschen Kunstgriffes durch das Glas. Der im Vakuum vorhandene Wasserdampf, in welchem die Entladungen stattfanden, wurde teilweise dissoziiert in Wasserstoff und Sauerstoff, so daß mittels der Quecksilberluftpumpe stets ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff herausgepumpt wurde, in welchem ersteres Gas im Überschuß vorhanden war. Durch Explosion wurde nun das Knallgas entfernt und der Wasserstoffüberschuß gelangte zur Messung. Durch Hinzusetzen von überschüssigem Sauerstoff und nochmalige Explosion ließ sich die Reinheit des erhaltenen Wasserstoffs feststellen.

Erfolgte nun die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen nach Faradays Gesetz, war dieselbe also eine rein elektrochemische Wirkung, so mußte ich aus dem Vakuum heraus ebensoviel Wasserstoff erhalten, wie im Voltameter entwickelt wurde. Auf eine erhebliche Genauigkeit war natürlich keinenfalls zu hoffen, da bisweilen schon der qualitative Nachweis einer chemischen Einwirkung der Kathodenstrahlen mit Schwierigkeiten verbunden ist und die Elektrizitätsmengen, welche in Frage kamen, stets recht klein waren (um 1 Coulomb herum bei Versuchen von einer Dauer bis zu mehreren Tagen). Aber das Resultat aller Versuche fiel ganz anders aus, als ich ursprünglich gedacht hatte. Der im Vakuum entwickelte Wasserstoff betrug stets viele Male mehr als gleichzeitig im Voltameter erhalten wurde. Es wurde das 10—30- und mehrfache an Wassertoff aus dem Vakuum erhalten gegenüber der voltametrischen Wasserstoffmenge. Dieses stets wiederkehrende Resultat zeigt deutlich, daß außer der elektrochemischen Wirkung nach Faradays Gesetz, die ja wohl zweifellos vorhanden sein wird, noch eine andere chemische Wirkung der Kathodenstrahlen vorhanden sein muß. Daß dieser zweite Effekt der kinetischen Energie der Kathodenstrahlteilchen seinen Ursprung verdankt, erscheint wohl von vornherein plausibel, und in der Tat zeigt die Rechnung, daß die kinetische Energie eines Kathodenstrahls in der Tat ausreicht, um einen sehr viele Male größeren chemischen Effekt hervorzubringen, als der mitgeführten Elektrizitätsmenge entspricht. Nehmen wir an, daß die von einem Kathodenstrahl transportierte Elektrizitätsmenge gerade 1 Coulomb betrage, so stellt dies eine elektrochemische Wasserstoffabscheidung von 0,116 ccm Wasserstoff dar, die ein Gewicht von $1{,}04 \cdot 10^{-5}$ g besitzen. Nehmen wir die Masse der Kathodenstrahlteilchen zu $^1/_{2000}$ derjenigen von Wasserstoffatomen an, so ergibt das für das Gewicht der vom Kathodenstrahl transportierten Elektronen $0{,}52 \cdot 10^{-8}$ g. Für die Geschwindigkeit des Kathodenstrahls wollen wir den Wert 30000 km/sek ansetzen, also $3 \cdot 10^7$ m/sek, dann ergibt sich die vom Strahl transportierte kinetische Energie zu:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{0{,}52 \cdot 10^{-8} \cdot 9 \cdot 10^{14}}{9{,}81 \cdot 1000} \text{ kgm} = 239 \text{ kgm}.$$

Um diese Energiemenge umrechnen zu können auf den maximal möglichen chemischen Effekt, d. h. auf denjenigen chemischen Effekt,

welcher hervorgebracht werden könnte, wenn alle Energie zur Dissoziierung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff verwendet werden würde, nehmen wir an, daß diese Dissoziierung nur auf dem Wege über die Wärme stattfinde, dann können wir, es handelt sich ja immerhin nur um einen Näherungswert, die Rechnung mit Hilfe der Bildungswärme des Wassers ausführen. Die oben berechnete Energiemenge würde alsdann eine Wasserstoffmenge von

$$\frac{239}{427} \cdot \frac{1}{33{,}76} \text{ gr-Äquivalenten ergeben.}$$

Dies entspricht einer Wasserstoffmenge von 186 ccm, also dem ca. 1600fachen der elektrochemischen Wasserstoffmenge. Es zeigt sich damit, daß die mechanische Energie der Kathodenstrahlen befähigt ist, im günstigen Falle ungeheuer viel größere chemische Wirkungen auszuüben, als es der mitgeführten Elektrizitätsmenge entspricht. Nun wird praktisch die Sache in weitaus den meisten Fällen so liegen, daß der überwiegend größere Teil der kinetischen Energie der Kathodenstrahlen einfach in Wärme umgesetzt wird. Die reichliche Knallgasentwicklung im Vakuum wird aber jedenfalls schon ein Teil dieser dynamisch-chemischen Wirkung der Kathodenstrahlen sein. Ein weiterer Teil dieser Wirkung findet nun innerhalb des Elektrolyten statt, und diesem letzteren ist, wie aus meinen Versuchen hervorging, jedenfalls der große Wasserstoffüberschuß zu verdanken, welcher bei allen Versuchen erhalten wurde, und zwar übereinstimmend auch nachdem die ganze Anordnung mehr als ein halbes Jahr dauernd evakuiert gestanden hatte und eine große Reihe von Versuchen ausgeführt war. Weshalb man aber von dieser Dissoziationswirkung der Strahlen nur den Wasserstoff zu sehen bekam und nicht den gleichzeitig entstandenen Sauerstoff, das erklärt sich einfach aus der größeren Löslichkeit und der sehr viel kleineren Evasionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, der dadurch zunächst zu einem erheblich größeren Teile im Elektrolyten zurückgehalten wurde. Die Gegenprobe auf diese Auffassung, daß nämlich in der Tat der fehlende Sauerstoff im Elektrolyten steckte, ließ sich ebenfalls erhalten und es wurde wiederholt beobachtet, daß bei längerem Warten nach einem Versuch Sauerstoff im Vakuum frei wurde. Einmal wurde nach längerem Versuch auch spontan eine erhebliche Entwicklung von Sauerstoff beobachtet, was den Eindruck erweckte, als ob eine Übersättigungserscheinung ausgelöst würde. Es zeigte alsdann schon die veränderte Farbe der Entladungen, besonders aber die Untersuchung des aus dem Vakuum aufgefangenen Gases, daß nachträglich Sauerstoff entwickelt worden war. Wurde nun längere Zeit ohne Entladungen wieder ausgepumpt und der Apparat alsdann sich selbst überlassen, so bewiesen die Erfahrungen von mehreren unfreiwilligen Pausen, deren eine etwa drei Monate dauerte, daß sich das Vakuum im Apparat durchaus auf der alten Höhe erhielt, daß also der beobachtete Effekt der nachträglichen Sauerstoffentwicklung nicht etwa irgend einer Undichtigkeit zuzuschreiben war.

Diese Resultate gestatten nun eine Vermittelung zwischen den verschiedenen Auffassungen über die Wirkung der Kathodenstrahlen. Den

Lesern dieser Zeitschrift ist die Literatur über diese Frage genugsam bekannt, auch findet sie sich mit großer Vollständigkeit in den Arbeiten von Eilhard Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) und von G. C. Schmidt[2]) zusammengestellt. Faßt man die Resultate über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen zusammen, so liegt die Sache etwa folgendermaßen:

Einerseits ist völlig einwandsfrei der Nachweis erbracht, daß Kathodenstrahlen chemische Wirkungen auszuüben imstande sind; namentlich ist G. C. Schmidt dieser Nachweis zu danken. Andererseits werden in Fällen, wo sichtbare Veränderungen der bestrahlten Präparate vorliegen, die chemischen Wirkungen geleugnet und physikalische Umlagerungen etwa in andere Modifikationen als Grund der Veränderungen angesehen. Diese Ansicht ist zum Beispiel von Abegg[3]) ausgesprochen worden, der bei den Alkalihaloiden die chemischen Veränderungen nicht nachzuweisen vermochte und zeigte, daß dieselben beliebig viele Male durch Kathodenstrahlen selbst, wenn sie nur genügend kräftige Hitzewirkung entfalten, rückgängig gemacht werden können. Zwischen diesen extremen Anschauungen, welche sich bisher unvermittelt gegenüberstehen, läßt sich nun meines Erachtens nach dem Vorhergehenden vermitteln, die bestehende Kluft überbrücken. Diejenigen chemischen Wirkungen, welche völlig einwandsfrei als solche nachgewiesen sind, werden sehr wahrscheinlich bedingt sein durch die von den Strahlen mitgeführte Elektrizitätsmenge. Die zweifellos chemische Wirkung der Kathodenstrahlen ist also eine elektrochemische Wirkung, eine Auffassung, welche sich auch mit der von G. C. Schmidt ausgesprochenen Ansicht ziemlich deckt. Diejenigen Wirkungen aber, welche als chemische nicht in jedem Falle nachgewiesen werden, oder durch die Hitzewirkung der Strahlen wieder rückgängig gemacht werden können, wie die Färbungen der Alkalihaloide, sind Dissoziationswirkungen der Strahlen. Es ist dabei durchaus offen zu lassen, ob etwa das durch Dissoziation des Chlornatriummoleküls freigewordene Natriumatom als solches vorhanden bleibt, wie Elster und Geitel annehmen, oder ob Subchloridbildung eintritt, wie von G. C. Schmidt angenommen wird. Charakteristich ist hierbei, daß im Falle der Alkalichloride am freiesten beweglich das Chlor ist und daß man also Chlor im Gasraum erhalten kann, während in dem von mir untersuchten Falle der Wasserstoff, also das positive Radikal, das für das Entweichen begünstigtere ist und demgemäß die großen Wasserstoffüberschüsse erhalten werden. Es wird also von den Dissoziationsprodukten, die im Innern des Elektrolyten frei nebeneinander nach der gewaltsamen mechanischen Trennung existieren, immer dasjenige im Überschuß in den Gasraum gelangen, welches am leichtesten beweglich ist. Bleiben beide Radikale fast vollständig im Innern des Salzes erhalten, so kann der überwiegend größte Teil der Einwirkung durch Erwärmen bis auf eine zur Wiedervereinigung ausreichende Temperatur wieder rückgängig ge-

1) Wied. Ann. **64.** 78. 1898.
2) Drudes Ann. **7.** 321. 1902.
3) Wied. Ann. **62.** 425. 1897.

macht werden. Da dieser dynamisch-chemische Effekt sehr viel größer ist als der elektrochemische, so konnte es hierdurch zu Zweifeln an einer chemischen Wirkung überhaupt kommen. Ich glaube, daß im wesentlichen die hier entwickelte Auffassung ausreichen wird, die in der Literatur über die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen vorhandenen Widersprüche zu beseitigen und beiden Auffassungen zu ihrem Rechte zu verhelfen.

Ganz analog wird es sich bei den chemischen Wirkungen der Becquerelstrahlen[1]) verhalten, bei denen nur wegen der höheren lebendigen Kraft der dynamische Effekt noch erheblich mehr überwiegen wird. Die Glasfärbungen, welche mit Becquerelstrahlen erhalten werden, sind meiner Auffassung nach durchaus analog den Färbungen der Alkalihaloide, die übrigens mit Becquerelstrahlen ebenso wie mit Kathodenstrahlen erhalten worden sind. Beim Glase tritt dann bekanntlich beim Erwärmen auf etwa 500° ebenfalls das Verschwinden der Erscheinung ein, indem sich die getrennten Radikale, und zwar unter Lichterscheinung, wieder miteinander vereinigen. Es handelt sich also hier um durchaus verwandte Erscheinungen, und die für die Kathodenstrahlen ausgesprochene Auffassung gilt stets in analoger Weise auch für die Becquerelstrahlen. Sie gilt, sinngemäß abgeändert, für positive ebenso wie für negative Teilchen, was demgemäß auch die Anwendung auf die Anodenstrahlen in sich schließt.

Nun steht zu erwarten, daß, wenn man zu immer langsameren Kathodenstrahlen übergeht, die ja neuerdings ebenfalls erhalten worden sind, die dynamisch-chemische Wirkung immer mehr in den Hintergrund treten wird, und daß man dann eine rein elektrochemische Wirkung der Strahlen wird beobachten können. Möglicherweise eignen sich auch noch andere Entladungsformen in Gasen zum Studium der elektrochemischen Wirkungen der Elektronen und man kann dann zur Ausarbeitung einer Elektrochemie ohne metallische Elektroden übergehen. Für die Elektrochemie selbst dürfte dann allein schon der Nachweis interessant sein, daß eine unangreifbare Kathode im Grunde nicht anders wirkt, wie als eine Quelle negativer Elektronen, daß sie also in gewisser Hinsicht ersetzt werden kann durch eine freie Elektrolytoberfläche, der wir auf irgend eine beliebige andere Weise negative Elektronen zuführen.

---

1) K. Schaum, diese Zeitschr. **II.** 48. 1904.

(Eingegangen am 7. Juni 1904.)

Referate.

Neue Bücher.

J. M. Eder und **E. Valenta.** Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. K. K. Graphische Lehr- und Versuchsanstalt.

In einem stattlichen Quartbande von über 800 Seiten mit 60 Tafeln sind hier die von Eder und Valenta ausgeführten Untersuchungen über Spektralanalyse und Photochemie vereinigt. Jedem, der auf einem dieser Gebiete arbeitet, sind die vortrefflichen Publikationen längst vertraut, aber nicht jeder war in der Lage, sich Separatabzüge derselben zu verschaffen, da sie aus dem Handel zum großen Teil verschwunden sind. So ist die Herausgabe dieser Sammlung mit Dank zu begrüßen, der alte Inhalt in dem neuen glänzenden Gewande wird nicht nur neue Freunde werben, sondern wird auch zur Förderung der Wissenschaft beitragen. Der abnorm billige Preis von 20 Mark, der nur dadurch möglich erscheint, daß Eder Direktor des herausgebenden staatlichen Instituts ist und daß die Druckplatten fertig vorlagen, ermöglicht es eben jedem, das Werk anzuschaffen und seinen Inhalt zu studieren.

Die Abhandlungen sind in fünf Kapitel verteilt. Der erste Teil, der die größere Hälfte des Ganzen ausmacht, enthält 28 spektroskopische Arbeiten mit 29 Tafeln. Für den reichen Inhalt dieser Abhandlungen, die im Jahre 1890 beginnen, ist nur die größte Anerkennung am Platze; sie sind vielen anderen modernen spektroskopischen Arbeiten gegenüber ausgezeichnet durch äußerst gewissenhafte, sorgfältige Ausführung und vorsichtige Deutung der gewonnenen Resultate, durch Berücksichtigung, vielfach sogar Reproduktion der älteren Literatur. Daß die Untersuchungen durchweg auf photographischem Wege ausgeführt wurden, versteht sich für jeden messenden Spektroskopiker von selbst, ebenso, daß diese Photographien in den Händen Eders eine schwer erreichbare Vollkommenheit zeigen. Ganz besonders möchte ich an dieser Stelle auch die Vollendung der Tafeln hervorheben; ich kenne in der ganzen spektroskopischen Literatur der Welt keine Tafeln, die sich auch nur angenähert neben die unter Eders Aufsicht in dem von ihm geleiteten Institute ausgeführten stellen ließen. Sie gestatten Feinheiten der Negative zu erkennen, die sonst unfehlbar verloren gehen würden, und bilden so ein äußerst wertvolles Hilfsmittel für das Studium.

Von Interesse ist es, zu verfolgen, wie in den Publikationen die Genauigkeit der Messungen wächst. Während in den ersten Arbeiten nur die Angströmsche Einheit, höchstens ein Zehntel berücksichtigt wird, treten von der 13. Abhandlung die Hunderstel, von der 19. an die Tausendstel auf. Das wird ermöglicht einerseits durch den Ersatz der Prismen durch Konkavgitter, andererseits durch die inzwischen gewonnenen besseren Normalen, die sämtlich auf das Rowlandsche System zurückzuführen sind. Es kann kein Zweifel bestehen, daß, wenn dieses System noch verbessert werden könnte, 99 % aller Spektral-

linien sich unschwer bis auf wenige Tausendstel genau bestimmen ließen, und so ergibt sich auch hier wieder als fundamentale Aufgabe für die Spektroskopie: ein System von besseren Normalen zu schaffen. Auch Eder und Valenta beteiligen sich an der Aufgabe, Normalen zu schaffen, indem sie für ein besonders schwieriges Gebiet, das der Wellenlängen unter 2200 A., zahlreiche Metalle untersuchen. Bei Cu erreichen sie 1983, bei Al 1854, bei Au 1861, bei Zn 1918, bei Cd 1856, bei Pb 2060, bei Tl 2098.

Überhaupt ist mit Dank anzuerkennen, daß die Verf. sich im allgemeinen sehr schwere Aufgaben stellen, solche, die nicht leicht ohne die großen technischen Hilfsmittel und die lange Erfahrung bewältigt werden können. Bald handelt es sich um sehr lichtschwache Spektra, welche Expositionen von vielen Stunden oder Tagen erfordern, wie die ultravioletten Flammenspektra, bald um äußerst linienreiche Bandenspektra, wie die des Wasserdampfes, des Ammoniaks, des Cl, Br, S, Hg. In anderen Fällen handelt es sich um die Untersuchung eines Stoffes unter verschiedenen Bedingungen — ich möchte hier nur auf die wichtige Arbeit über C aus dem Jahre 1893 hinweisen —, oder um Gase in Geisslerröhren, wie z. B. das Argon. Wenn hier die Verf. neben dem roten und blauen Spektrum bei höherem Druck noch ein sog. weißes Spektrum zu finden glauben, so ist das einer der äußerst wenigen Fälle, in denen ich nicht mit ihnen übereinstimme; ich glaube, daß es sich nicht um ein neues Spektrum, sondern lediglich um einige Intensitätsänderungen und stark unsymmetrische Verbreiterung handelt.

Von großem Interesse ist ihr Studium dieser Verbreiterungserscheinungen in vielen Fällen; es sei nur auf Cl, Ca, Li hingewiesen. Durch die herrlichen Tafeln erhält man vollen Einblick in die Erscheinungen. Hierher gehört auch die letzte Abhandlung aus dem Jahre 1903, die sich mit den entsprechenden Erscheinungen beim Zn beschäftigt. Sie ist polemischer Natur, richtet sich gegen die zahlreichen Angaben von Exner und Haschek, nach welchen die Wellenlängen der Linien mit Druck resp. Dampfdichte erheblich variieren soll. Hat doch Haschek auf diese Verschiebung sogar eine quantitative Analyse gründen wollen. Die Verf. zeigen, wie mir scheint unwiderleglich, daß es sich ausschließlich um unsymmetrische Verbreiterung und unexakte Messung handelt. Die auch in diesem Fall meisterhaft ausgeführte Tafel beweist, daß von einer Verschiebung keine Rede ist, daß auch für Funken und Bogen die Wellenlänge die gleiche, daß sie unveränderlich ist — natürlich abgesehen von dem von Humphreys und Mohler studierten Einflusse. Ich halte diese Abhandlung für hervorragend wichtig, sie wird, so hoffe ich, die Mythe von der Veränderlichkeit der Wellenlängen definitiv beseitigen und damit einen gefährlichen Stein des Anstoßes für die notwendige Genauigkeit der Messungen aus dem Wege räumen.

Ich habe damit nur einige wenige Punkte hervorgehoben, welche mir beim Durchblättern des ersten Teils aufstießen. Daß eine Fülle neuen tatsächlichen Materials gegeben wird, versteht sich von selbst; eine Unzahl neuer, hier zuerst gemessener Linien, verschiedene noch unbekannte Spektra, wie das Bandenspektrum des Hg, das Spektrum

des Bo und Si und anderes bereichern unsere Kenntnisse. Wie früher die einzelnen Abhandlungen, wird jetzt der Band in keinem spektroskopischen Laboratorium fehlen dürfen.

Über die anderen Teile des Bandes muß ich mich kürzer fassen; ich bin da nur zum Teil kompetenter Beurteiler, und so will ich nur das herausgreifen, was für den praktischen Spektroskopiker wichtig ist. Der zweite Abschnitt behandelt: Sensitometrie und Photometrie chemisch wirksamer Strahlen und Solarisation. Man findet hier verschiedene Untersuchungen, um die chemische Wirksamkeit des Lichts zu messen, namentlich auch die des spektral zerlegten Lichts auf verschieden sensibilisierte Platten. Eder hat mit Hilfe des Scheinerschen Sensitometers recht bequeme Methoden dafür ausgebildet.

Wichtiger von meinem Standpunkt aus ist der dritte Teil: Verhalten der Silbersalze gegen das Spektrum (Farbensensibilisatoren). Man findet hier zahllose Farbstoffe auf ihr Sensibilisationsvermögen untersucht, praktische Vorschriften für die Färbung verschiedener Platten, Lichtfilter usw., an deren Hand es möglich ist, für jede Gegend des Spektrums zwischen 850 $\mu\mu$ und 450 $\mu\mu$ den besten Farbstoff zu finden. Ich möchte namentlich auf die letzte Tafel hinweisen, welche die Wirkung von Wollschwarz 4B und von Columbiagrün zeigt: im Sonnenspektrum ist das Ca-Triplet bei etwa 860 $\mu\mu$ noch recht deutlich. — Die meisten Arbeiten dieses Teils stammen von Valenta her.

Der vierte Abschnitt: Spektralanalytische Studien über photographischen Dreifarbendruck enthält Arbeiten von Eder. Da hier die Aufgabe vorliegt, das Licht in drei gesonderte spektrale Teile zerlegt zur Wirkung zu bringen, so finden sich auch hier interessante Angaben über Lichtfilter, Sensibilisatoren usw.

Der fünfte Abschnitt endlich bringt eine Reihe von Arbeiten, die mehr technisches Interesse haben; Valenta untersucht eine große Anzahl von Farbstoffen auf ihre Lichtbeständigkeit.

Das ganze Werk ist ein erfreuliches und ehrenvolles Denkmal für die wissenschaftliche Arbeit eines Lebens, wenn ich auch hoffe, daß die Verf. noch manchen weiteren wichtigen Beitrag für diese Fragen in der Zukunft bringen werden. Ich kann das Studium des Werkes nur auf das Wärmste empfehlen. H. Kayser.

K. Schwier. Deutscher Photographenkalender 1904. 2 Teile. 3 Mark.

Reiche Rezeptsammlung allerneuesten Datums. Alle Adressen etc.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 7.

Über Zonenfehlerkorrektion durch geeignete Glaswahl.

Von K. Martin, Rathenow.

(Mit 9 Figuren.)

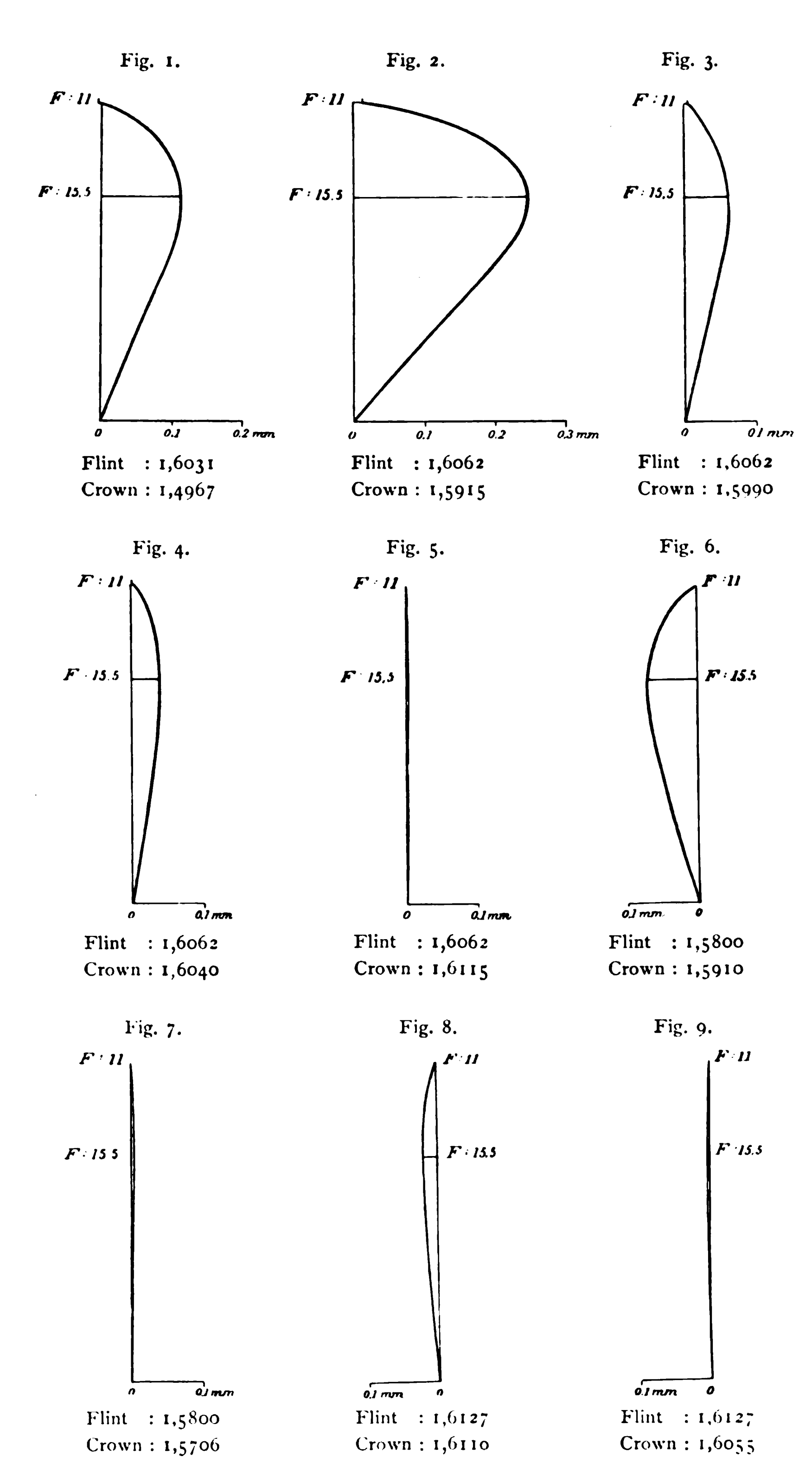
Zonenfehler nennt man bekanntlich die Reste sphärischer Abweichung, die für geringere Öffnungen übrig bleiben, wenn der sphärische Fehler für eine gewisse größte Öffnung gehoben ist. Im allgemeinen ist die Schnittweite der Zonenstrahlen *kürzer* als die der axialen und Randstrahlen, und zwar liegt das Maximum der Abweichung bei $k_1 = \frac{k}{\sqrt{2}}$, wenn k der Öffnungshalbmesser ist, für den der sphärische Fehler gehoben ist.

Es gibt jedoch auch Systeme, bei denen die Zonenfehler gerade nach der entgegengesetzten Seite liegen, und zu denen gehört — worauf ich schon in Eders Jahrbuch 1902 hinwies — der Busch-Anastigmat (D.R.P. a. und Auslandspatente); ich habe a. a. O. auch schon darauf aufmerksam gemacht, daß es möglich ist, Systeme ohne jeglichen Zonenfehler herzustellen.

Wie ich s. Zt. schon bei meinen Rechnungen bemerkte, ist nun die Richtung der Zonenfehler bei der Busch-Anastigmatform abhängig von der Glaswahl: nimmt man die Kronbrechung wesentlich höher an als die Flintbrechung, dann zeigt das System gewöhnlichen (positiven) Zonenfehler, während sich die Richtung des letzteren umkehrt, wenn die Flintbrechung erheblich überwiegt.

Die Vermutung lag daher sehr nahe, daß es ein Verhältnis von Kron- und Flintbrechung geben müsse, bei welchem die Zonen *vollständig* verschwinden, und das trifft in der Tat zu.

In der umstehenden Tabelle sind die sphärischen Zonenfehler nach der v. Rohrschen Methode dargestellt; die Form der durchgerechneten Systeme ist überall die gleiche, die des Busch-Anastigmaten (Hinterlinse), nur ist das Verhältnis der Flint- und Kronbrechung verschieden. Fig. 1 zeigt beträchtliche *negative* Zonen, bei Fig. 2 sind diese schon merklich geringer, und sie werden nach



Die beigeschriebenen Maße 0,1 mm etc. beziehen sich auf 100 mm Brennweite.

Fig. 3 und 4 um so kleiner, je mehr man den Kronindex erhöht; bei Fig. 5 ist die sphärische Abweichung für die ganze Öffnung *(F: 11)* völlig, d. h. ohne jegliche Zonen, gehoben. Den gleichen Verlauf zeigen die Fig. 6 und 7 und 8 und 9.

Man sieht also, daß es möglich ist, ohne Zuhilfenahme neuer Konstruktionselemente, die sphärische Abweichung mit mathematischer Strenge nur durch Wahl geeigneter Gläser zu heben; die Hebung der übrigen Fehler, wie Astigmatismus, Bildwölbung und Koma wird dadurch nicht im geringsten erschwert, und da hochbrechendes Kron mit entsprechender Lage des ν-Wertes in hinreichender Auswahl vorhanden ist, macht auch die Achromasie des Systems keine Schwierigkeiten.

Solche Systeme können auch mit bestem Erfolg für Fernrohrzwecke Verwendung finden, da überdies bei dem vorliegenden Gauß-Typ die chromatische Differenz der sphärischen Abweichung verhältnismäßig günstig ist.

Das gleiche Verfahren zur Hebung der Zonenfehler kann natürlich mit ähnlichem Erfolge auch bei anderen Systemen angewendet werden, bei denen ebenfalls die Richtung des Zonenfehlers mit der Gläserwahl sich ändert.

(Eingegangen am 7. Juli 1904.)

Über Tiefenschärfe.

Von Ejnar Hertzsprung.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Der Ausdruck Bildschärfe wird in der Photographie in verschiedener Bedeutung verwendet und es ist für das folgende notwendig, dieses näher auseinanderzusetzen.

Um ein Maß für die Unschärfe zu bekommen, wollen wir uns denken, daß das Bild, anstatt aus scharfen Punkten, aus kleinen, übereinander gelagerten Kreisen gebildet wäre.

Auf der Visierscheibe wird ja bei falscher Einstellung das Bild gerade in dieser Weise unscharf, und wir wollen als Maß der Kornunschärfe des Bildes den Durchmesser dieser Kreise in cm benutzen.



Von Bildern, die in anderer Weise unscharf geworden sind (Autotypie, Gummidruck usw.), können wir angeben, daß sie ebenso unscharf sind, als ob sie von übereinandergelagerten Kreisen eines gewissen Durchmessers gebildet wären.

Für Bilder, die in einem bestimmten Abstand von den Augen betrachtet werden (Stereoskop) oder betrachtet werden sollen (photographische Einzelaufnahmen), kommt es nicht allein auf die Unschärfe des Kornes, sondern auf diese Unschärfe im Verhältnis zum Betrachtungsabstand an.

Wir wollen dieses Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Unschärfe-Kreise und dem perspektivisch richtigen Betrachtungsabstand die „relative Unschärfe" nennen.

Ein grobes Kolossalgemälde und eine feine Miniatur haben verschiedene Kornschärfe, können aber, wenn jedes für sich in seinem richtigen Abstand betrachtet wird, dieselben Einzelheiten aufweisen oder dieselbe „relative Schärfe" besitzen.

Endlich wird oft gefragt, welche Einzelheiten man auf bestimmten, auf dem Bilde sich befindlichen Gegenständen erkennen kann, unabhängig von der Größe, in welcher diese Gegenstände abgebildet sind. Um ein Maß für solche Unschärfe der Details zu bekommen, wollen wir uns denken, daß die Unschärfe des Bildes dadurch entstanden wäre, daß jeder Punkt des Gegenstandes nicht als ein scharfer Punkt, sondern als eine kleine Kugel geleuchtet hätte. Die Durchmesser dieser Kugeln geben dann ein Maß für die „Detailunschärfe".[1])

Unter Schärfe wollen wir den reziproken Wert der betreffenden Unschärfen verstehen. —

Es werden folgende Bezeichnungen hier angenommen und wo die Erklärung fehlt, ist auf diese Übersicht zurückzugreifen.

Als Längeneinheit wird, wenn nichts anderes gesagt, das Zentimeter gemeint.

u Durchmesser der Unschärfe-Kreise.

u_t D. d. U.-K., welche aus falscher Einstellung der Visierscheibe folgen.

u_b D. d. U.-K., welche von Beugung des Lichtes herrühren.

u_{t+b} D. d. U.-K., welche die aus falscher Einstellung und Beugung resultierende Unschärfe darstellen.

1) Die vorgeschlagene Nomenklatur soll nur dazu dienen, die verschiedenen Schärfebegriffe auseinander zu halten. Gegen die gewählten Ausdrücke können aber verschiedene Einwände erhoben werden und sie sind sicher auch verbesserungsfähig.

u_G D. d. U.-Kugeln, womit Punkte des Gegenstandes selbst leuchtend gedacht werden müssen, um so allein die Bildunschärfe zu verursachen.

p Brennweite des Objektivs.

f Kameraauszugslänge, d. h. Abstand der Platte (Mattscheibe) von der hinteren Hauptebene des Objektivs.

a Abstand des Gegenstandes, auf den scharf eingestellt ist, von dem Objektiv (vordere Hauptebene).

a' A. d. G., dessen u gesucht wird.

a_n und a_f A. d. G., welche dem Objektiv bei der Aufnahme am nächsten und entferntesten liegen.

t Lineare Tiefe des Gegenstandes $= a_f - a_n$.

d Blendendurchmesser.

o Abstand zwischen den beiden parallelen Objektivachsen des Stereoskop-Aufnahmeapparates.

s Abstand zwischen den Augen.

$a_{n,r}$ Reduzierter Abstand, d. h. der Abstand, worin der Punkt des stereoskopischen Bildes vor den Augen zu stehen scheint, welcher bei der photographischen Aufnahme sich in dem Abstande a_n von den Objektiven befand.[1])

$S = \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_f}\right) o$ Stereoskopische Tiefe des Stereoskopbildes.

l Abstand von den Augen bis zu einem Gegenstande, welcher als eben von dem Horizonte stereoskopisch verschieden zu erkennen ist.

Aus Fig. 1 sieht man nun leicht, daß man haben muß:

$$\frac{u_t}{f} = \frac{d}{a} - \frac{d}{a'}$$

$$\text{oder:} \quad u_t = d\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}\right),$$

welche Formeln beziehungsweise zur Berechnung der „relativen“

1) Die von M. v. Rohr in „The British Journ. Phot. Almanac“ 1902, S. 836 und von Schüttauf in „Zeitschr. f. Instrumentenk.“ 1902, S. 287 verwendeten Bezeichnungen seien mit den obenstehenden hier zusammengestellt:

v. Rohr	t	d	n	i	a	$\tan\frac{w}{2}$
Schüttauf	T	A	n	δ	D	$n\frac{\delta}{D}$
Hertzsprung	$t = a_f - a_n$	a	$\frac{a}{f}$	u_t	d	$\frac{a}{f} \cdot \frac{u_t}{d}$

Unschärfe und der Kornunschärfe dienen, welche allein von falscher Einstellung herrühren.

Als praktische Grenze für merkbare relative Unschärfe kann man ungefähr $\frac{u_t}{f} = \frac{1}{1000}$ setzen.[1]) Die Berechnung der nötigen Abblendung geschieht dann nach der Formel:

$$d < \frac{1}{1000}\left(\frac{1}{\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}}\right) = \frac{1}{1000} \cdot \frac{a\,a'}{a' - a}.$$

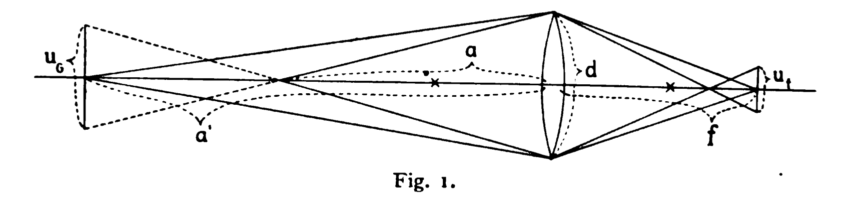


Fig. 1.

Wünscht man, daß der nächste und entfernteste Gegenstand des Aufnahmemotivs gleich unscharf werden sollen:

$$\frac{u_t}{f} = d\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_f}\right) = d\left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a}\right),$$

muß man auf einen Abstand a scharf einstellen, der bestimmt ist durch:

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_n} + \frac{1}{a_f} \text{ oder } a = \frac{2\,a_n\,a_f}{a_n + a_f} = \frac{2\,a_n}{\frac{a_n}{a_f} + 1},$$ [2])

1) Zur Motivierung der praktisch erlaubten Grenze der relativen Unschärfe $\frac{u_t}{f} = \frac{1}{1000}$ können die folgenden beiden Umstände zusammengehalten dienen:

I. Ein Gitter, aus gleich breiten schwarzen und weißen Linien bestehend, ist in einem Abstande von etwa 2000mal das Intervall nicht mehr zu unterscheiden.

II. Wird ein solches Gitter photographiert, verschwindet es auf der Platte, wenn der Durchmesser der Unschärfekreise gleich zwei mal dem Intervall gemacht wird.

Die erwähnte Grenze $\frac{u_t}{f} = \frac{1}{1000}$ entspricht also einer Multiplikation der linearen Augenunschärfe mit etwa $\sqrt{2}$.

2) „Perspektivisch" heißt dies auf einen Punkt scharf einzustellen, welcher in der Verbindungslinie zweier Punkte in den Abständen a_n und a_f und auf dem Bilde mitten zwischen diesen beiden Punkten abgebildet wird; z. B. muß man auf einer Meeresfläche auf Punkte scharf einstellen, welche mitten zwischen dem unteren Rande des Bildes und dem Horizonte liegen.

woraus, wenn $\frac{a_f}{a_n}$ groß ist:

$$a = 2a_n.$$

Gestattet man nun höchstens $\frac{u_t}{f} = \frac{1}{1000}$, so wird, wenn $\frac{a_f}{a_n}$ groß ist:

$$d < \frac{1}{1000}\,a.$$

Man kann hiernach sagen:

„Wenn der nächste und der entfernteste Gegenstand gleich unscharf werden sollen, muß man, wenn wie gewöhnlich $\frac{a_f}{a_n}$ groß ist, auf einen Abstand a scharf einstellen, der gleich das doppelte von dem Abstande a_n zu dem nächsten Gegenstand ist (jedenfalls nicht größer) und der Blendendurchmesser muß, wenn $\frac{u_t}{f} < \frac{1}{1000}$ sein soll, höchstens gleich $\frac{1}{1000}\,a$ gewählt werden (oder d ebensoviele mm, wie a m beträgt)."

Aus der Formel $\frac{u_t}{f} = d\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}\right)$ sieht man ferner folgendes:

„Wenn man auf einen Abstand scharf einstellt, dann wird die „relative" Unschärfe für einen Gegenstand in einem anderen Abstande ebensogroß als für einen Gegenstand in dem ersten Abstande bei Scharfeinstellung auf den zweiten" und

„Wenn man von einem festen Standpunkte aus ein bestimmtes Motiv bei unverändertem Blendendurchmesser und Scharfeinstellungsabstand aber mit verschiedenen Brennweiten photographiert, dann werden so aufgenommene verschieden große Bilder dieselbe relative Unschärfe haben, d. h. sie sind nur ihrer Größe nach verschieden."

Bei einer ganz genauen Vergrößerung eines Bildes werden die Unschärfekreise um ebensoviel vergrößert, während die „relative" Unschärfe von Bild und Vergrößerung die gleiche bleibt, da die letzte auf einem entsprechend größeren Abstand als das Bild perspektivisch richtig zu betrachten sein wird.

Hieraus erhellt der Vorteil einer kurzen Brennweite zur Abkürzung der Exposition. Könnte man nämlich eine ganz genaue Vergrößerung des kleinen Bildes herstellen, würde man genau das-

selbe bekommen wie bei primärer Aufnahme mit einer längeren Brennweite, aber mit demselben Blendendurchmesser, indem ja nur die besprochene Tiefenunschärfe berücksichtigt wird. —

Die oben definierte „Detailunschärfe“ kann ausgedrückt werden durch:

$$u_G = u_t \frac{a'}{f} = d\left(\frac{a'}{a} - 1\right) = d\,\frac{a' - a}{a}\,.$$

Für $a = \infty\,(f = p)$ bekommt man: $u_G = d$, das heißt:

„Wenn die Platte im Brennpunkte steht, dann wird das Bild so unscharf, als ob jeder Punkt des Gegenstandes wie eine Kugel mit dem Durchmesser der Blende leuchtete. Die „Detailschärfe“ ist also in diesem Falle unabhängig von dem Abstande des Gegenstandes von dem Apparate.“ Ein menschliches Gesicht z. B. würde gleich leicht zu erkennen sein, ob in größerem oder kleinerem Abstande so aufgenommen. Die „relative“ oder „Korn“-Unschärfe des Bildes würde im selben Verhältnis wie die Größe des Bildes der Person wachsen, wenn sie sich dem Apparate nähert.

Wenn man wünscht, daß die Detailunschärfe u_G für den nächsten und entferntesten Gegenstand gleich sein soll, muß man auf einen Abstand scharf einstellen, der bestimmt ist durch:

$$2a = a_n + a_f.$$

Im vorhergehenden ist nur die Unschärfe u_t berücksichtigt worden, welche von falscher Einstellung herrührt. Alle anderen Ursachen der Unschärfe des Bildes, wie Objektivfehler, Erschüttern der Kamera und Luftunruhe während der Aufnahme, Korn- und diffuse Rückstrahlung der Platte, unvollständiger Kontakt beim Kopieren, Papierkorn usw. sind außer Betracht gelassen.

Es gibt aber, wie bekannt, wegen der Beugung des Lichtes eine Grenze der Abblendung, unter welcher das Bild wieder unschärfer wird. Für gewisse Zwecke, besonders der

Mikrostereoskopie,

wird es von Interesse sein, die so bedingte Grenze der erreichbaren Tiefenschärfe näher zu bestimmen.

Nach Berechnung kann man für annähernd axiale Strahlen von

blauem Lichte und kreisrunde Blenderöffnungen, die durch Beugung verursachte Unschärfe zu:

$$u_b = \cdot 00007 \frac{f}{d} \text{ Zentimeter ansetzen.}$$[1]

Um diese Formel zu kontrollieren, habe ich orientierende Versuche in folgender Weise angestellt:

Es wurden verschiedene Gitter von gleich breiten schwarzen und weißen Streifen aufgezeichnet, so daß das Intervall stufenweise halbiert wurde. Die engeren Gitter wurden durch die Schnittfläche

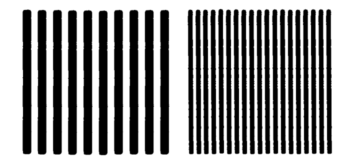


Fig. 2.

von abwechselnd übereinander geschichteten schwarzen und weißen Karton hergestellt. Das Gitterintervall (auf Fig. 2: ·2 und ·1 cm) wechselte so von ·05 bis 6·4 cm (also Linienbreite ·025 bis 3·2 cm). Eine Tafel, diese acht Gitter enthaltend, wurde nun mit verschiedenen Einstellungen und sehr engen Blenden photographiert und gesehen, ob die beiden Formeln für u_t und u_b einander gleichwertig seien.

Es muß bemerkt werden, daß der Charakter der durch falsche Einstellung oder durch Beugung verursachten Unschärfe recht verschieden ist. Die obenstehende Methode gewährt jedoch einigermaßen einen Vergleich.

---

1) Für die **Lochkamera** bekommt man somit, wenn $\frac{a}{f}$ groß ist:

$$u_L = d + u_b = d + \cdot 00007 \frac{f}{d} \text{ cm.}$$

Bei gegebener Auszugslänge f wird hiernach u_L Minimum für $d = \cdot 00007 \frac{f}{d}$ oder $d =$ ca. $\frac{1}{120} \sqrt{f}$ und es wird: $u_L = 2d$. Für dieses d wird also die „relative" Unschärfe $\frac{u_L}{f} = \frac{\cdot 00014}{d} =$ ca. $\frac{1}{60\sqrt{f}}$. Ist die relative Unschärfe $\frac{u_L}{f}$ gegeben, wird die kleinst mögliche Auszugslänge $f = \frac{\cdot 00028}{\left(\frac{u_L}{f}\right)^2}$ und das dazu gehörige $d = \frac{\cdot 00014}{\frac{u_L}{f}}$.

Darf z. B. $\frac{u_L}{f}$ gleich $\frac{1}{250}$ sein, wird das kleinste $f = 17 \cdot 5$ cm, wozu $d = \cdot 035$ cm und $u_L = \cdot 07$ cm.

Wir wollen nun annehmen, daß die aus u_t und u_b resultierende totale Unschärfe durch:

$$u_{t+b}^n = u_t^n + u_b^n,$$

wo der Exponent n eine Konstante ist, abgeleitet werden kann.

Damit nun u_{t+b} ein Minimum wird, muß man haben:[1])

$$d\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}\right) = \frac{\cdot 00007}{d}$$

oder:

$$d = \text{ca.}\,\frac{1}{120}\sqrt{\frac{a\,a'}{a'-a}}\ \text{Zentimeter.}$$

Es wird:

$$u_t = u_b = \text{ca.}\,\frac{1}{120}\,f\sqrt{\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}}\,.$$

Setzt man:

$$u_{t+b}^2 = u_t^2 + u_b^2,$$

bekommt man hiernach:

$$\frac{u_{t+b}}{f} = \text{ca.}\,\frac{\sqrt{2}}{120}\sqrt{\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}} = \text{ca.}\,\frac{1}{10000\,\text{d}}\,;$$

das heißt:

Bei gegebenem $\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}$ ist die kleinste zu erreichende relative Unschärfe $\frac{u_{t+b}}{f} = \text{ca.}\,\frac{1}{85}\sqrt{\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}}$ und dies wird erzielt mit einem Blendendurchmesser $d = \text{ca.}\,\frac{1}{120}\sqrt{\frac{a\,a'}{a'-a}}$ cm.

Ist die höchst erlaubte relative Unschärfe $\frac{u_{t+b}}{f}$ gegeben, wird $d = \frac{1}{10000\,\frac{u_{t+b}}{f}}$ cm die größte Tiefe geben, und zwar wird $\frac{1}{a} - \frac{1}{a'} = \text{ca.}\,7000\left(\frac{u_{t+b}}{f}\right)^2$.

Für $\frac{u_{t+b}}{f} = \frac{1}{1000}$ bekommt man somit: $d = \cdot 10$ cm und $\frac{1}{a} - \frac{1}{a'} = \frac{1}{140\ \text{cm}}$.

1) Es wird also nur die Bedingung an die maximale Unschärfe gestellt, ohne Rücksicht darauf, daß die Beugungsunschärfe u_b sich über dem ganzen Bilde verbreitet, während u_t nur den äußersten Abständen a_n und a_f entspricht.

In der Mikrostereoskopie drängt sich die folgende Frage unmittelbar auf:

„Welche stereoskopische Tiefe (oder welche Zahl von stereoskopischen Stufen) kann man in einem formkorrekten stereoskopischen Bilde eines Gegenstandes von gegebener linearer Tiefe ($t = a_f - a_n$) erreichen?"

Die stereoskopische Tiefe S eines formkorrekten St.-Bildes ist bestimmt durch:

$$S = \left(\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_f}\right) o.$$

Darf nun die größte vorkommende relative Unschärfe $\frac{u_{t+b}}{f} = \frac{1}{1000}$ sein, hat man:

$$\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a} = \frac{1}{a} - \frac{1}{a_f} = \frac{1}{140\,\text{cm}} \quad \text{oder:} \quad \frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_f} = \frac{1}{70\,\text{cm}},\text{[1]}$$

so daß man bekommt:

$$S = \frac{1}{70} o$$

als die größtmögliche zu erreichende stereoskopische Tiefe.

Der Objektivabstand ist aber folgenderweise beschränkt.

Für das formkorrekte Bild hat man:

$$\frac{a_n}{a_{n,r}} = \frac{o}{s}.$$

Beim freien Sehen beträgt ja der kleinste Abstand, in dem man noch bequem stereoskopisch scharf beobachten kann, etwa 25 cm und für richtig konstruierte st. Betrachtungsapparate kann wohl dasselbe angenommen werden, d. h. $a_{n,r} > 25$ cm. Setzt man ferner den Augenabstand $s = 6{\cdot}4$ cm, muß:

$$o < \frac{6{\cdot}4}{25} a_n \text{ sein.}$$

a_n ist aber aus:

$$\frac{1}{a_n} - \frac{1}{a_f} = \frac{1}{70} \text{ und } a_f - a_n = t$$

zu bestimmen, und zwar wird:

$$a_n = -\frac{t}{2} + \sqrt{\frac{t^2}{4} + 70\,t},$$

1) Wenn $a_f = \infty$ ist, kann man also nur bis $a_n = 70$ cm scharf $\left(\frac{u_{t+b}}{f} = \frac{1}{1000}\right)$ photographieren.

so daß man bekommt:

$$S = \frac{1}{70} \times \frac{6{\cdot}4}{25}\left(-\frac{t}{2} + \sqrt{\frac{t^2}{4} + 70\,t}\right).$$

Unter der Annahme, daß ein normales Augenpaar einen l cm fernen Gegenstand als eben von dem Horizonte stereoskopisch verschieden erkennen kann, wird:

$$\frac{l}{s} S = \frac{a_n}{70} \cdot \frac{l}{25}$$

die stereoskopische Tiefe in die Zahl solcher eben merklicher st. Stufen angeben.

Für l kann man unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa 10000 cm annehmen.[1]) — (Siehe Tabelle nächste Seite.)

Die Spalte VIII gibt die stereoskopische Tiefe des Gegenstandes in eben merklichen st. Stufen an, wenn er beim freien Sehen so betrachtet wird, daß sein nächster Punkt 25 cm von den Augen liegt:

$$\frac{10000}{t} - \frac{10000}{25 + t}.$$

IX gibt an, welche Vergrößerung $\frac{25}{a_n}$ der nächste Punkt des Gegenstandes, im Stereoskopbilde erfährt. Beim freien Sehen wird dieser Punkt aus 25 cm Entfernung betrachtet und bei der Aufnahme liegt er a_n cm von dem Apparate entfernt. Denselben Wert hat das Verhältnis $\frac{s}{o}$; das heißt:

Das richtig betrachtete Stereoskopbild gibt das Bild eines Gegenstandes, dessen nächster Punkt in 25 cm Entfernung von den Augen zu liegen scheint und welcher linear $\frac{s}{o} = \frac{25}{a_n}$ mal größer als das photographierte Objekt ist.

X gibt an, welche Vergrößerung $\frac{25 + t}{a_f}$ der entfernteste Punkt des Gegenstandes im Stereoskopbilde erfährt. Denselben Wert hat das Verhältnis zwischen der Zahl der eben merklichen st. Stufen, welche bei richtiger Betrachtung des Stereoskopbildes zu sehen sind, und die Zahl derer beim freien Sehen, wie oben angegeben, erkennbaren. Das Verhältnis $\frac{25 + t}{a_f}$ gibt so den Faktor des stereoskopischen Gewinnes an. —

1) Bei günstigen Versuchsbedingungen kann l aber auf das Mehrfache gesteigert werden.



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$t = a_f - a_n$ cm	a_n cm	a_f cm	a cm	o cm	S	$\frac{l}{s} S$	$\frac{10000\,t}{25(25+t)}$	$\frac{s}{o} = \frac{25}{a_n}$	$\frac{25+t}{a_f} = \frac{\text{VII}}{\text{VIII}}$	$\frac{\text{VII}}{\sqrt{t}}$
·05	1·85	1·90	1·87	·47	·0068	11	·8	13·54	13·21	47
·1	2·60	2·70	2·65	·66	·0095	15	1·6	9·63	9·31	47
·2	3·64	3·84	3·74	·93	·013	21	3·2	6·87	6·56	47
·4	5·1	5·5	5·3	1·30	·019	29	6·3	4·91	4·62	46
·8	7·1	7·9	7·5	1·8	·026	41	12·4	3·52	3·27	45
1·6	9·8	11·4	10·55	2·5	·036	56	24	2·55	2·33	44
3·2	13·5	16·7	14·9	3·4	·049	77	45	1·86	1·69	43
6·4	18·2	24·6	20·9	4·6	·067	104	82	1·37	1·28	41
12·8	24·2	37·0	29·3	6·2	·089	138	135	1·03	1·02	39
25·6	31·4	57·0	40·5	8·0	·115	180	202	·80	·89	35
51·2	39·5	90·7	55·0	10·1	·145	226	269	·63	·84	32
102·4	47·7	150	72·4	12·2	·175	273	322	·52	·85	27
204·8	55	260	91·0	14·1	·202	315	356	·45	·88	22
:	:	:	:		:	:	:	:	:	:
∞	70	∞	140	17·92	·256	400	400	·36	1	0

Obenstehende Tabelle ist zu benutzen, wenn man von einem Gegenstande gegebener linearer Tiefe t ein formrichtiges, möglichst effektives Stereoskopbild so herzustellen wünscht, daß die relative Unschärfe $\frac{u_{t+b}}{f}$ für keinen Punkt des Bildes $\frac{1}{1000}$ übersteigt.

Der Blendendurchmesser d, welcher, wie erwähnt, nur von der erlaubten Grenze der relativen Unschärfe abhängt, wird gleich ·10 cm (oder 1 mm).

Aus Spalte XI ersieht man, daß die größtmögliche zu erreichende Zahl eben merklicher st. Stufen für kleine Werte von t der Quadratwurzel von t oder $\sqrt{a_f - a_n}$ annähernd proportional ist.

Ist unter den gewählten Bedingungen z. B. eine Fliege stereoskopisch aufzunehmen, so verfährt man folgendermaßen:

Die lineare Tiefe wird gemessen — wir wollen 1 cm als gefunden annehmen. Hiernach interpoliert man: $a = 8{\cdot}5$ cm, $a_n = 8$ cm und $a_f = 9$ cm.

Die Fliege muß also so aufgestellt werden, daß ihre Mitte 8·5 cm von der gemeinsamen vorderen Hauptebene der beiden Stereoskopobjektive zu stehen kommt. Der zu benutzende Abstand o zwischen den beiden parallelen Objektivachsen wird nach der Tabelle 2·0 cm.

Die Zahl der eben merklichen stereoskopischen Stufen wird in einem solchen Bilde etwa 46, während man bei freier Betrachtung der Fliege aus 25 cm Entfernung nur etwa 14 oder ca. $^1/_3$ 46 solcher ebenmerklichen stereoskopischen Stufen erkennen kann.

Aus den Spalten IX und X der Tabelle ersieht man auch, daß diese Aufnahme eine etwa dreimalige Vergrößerung ergibt.

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Notiz über den mittleren Augenabstand.

Von Ejnar Hertzsprung.

Die Kenntnis des mittleren Augenabstandes ist für die Stereoskopie von besonderem Interesse. In der diesbezüglichen Literatur ist aber über solche Messungen nur wenig berichtet worden.

Die folgende kleine Tabelle enthält die mit einem Zeissschen Augenabstandsmesser zum Selbstgebrauch erhaltenen Resultate. Mit dem verwendeten ausgesuchten Exemplar des Instrumentchens bekomme ich denselben Wert für meinen Augenabstand, wie nach anderen Methoden, was als Kontrolle dienen mag.



Es wurde gefunden:

	n	λ_1 cm	λ_2 cm²	$\sqrt{\lambda_2}$ cm	$\sqrt{\frac{\lambda_2}{n}}$ cm
Männer	34	6,51	0,131	± 0,36	± 0,06
Frauen	28	6,10	0,075	± 0,27	± 0,05
Mittel	(62)	6,31	0,104	± 0,32	± 0,04

Es bedeutet hier:

n Zahl der Gemessenen,

λ_1 durchschnittlicher Augenabstand,

λ_2 Quadrat des mittleren Unterschiedes einer Einzelperson vom Mittel,

$\sqrt{\frac{\lambda_2}{n}}$ mittlerer Fehler des Mittels.

Unterschied zwischen den Durchschnitten für Männer und Frauen 0,41 ± 0,08 cm oder $100 \times \log. \text{nat.} \frac{6,51}{6,10} = \text{c. } 6,5 \pm 1,3\,^0/_{00}$.

Nimmt man an, daß die mittlere Abweichung vom Mittel für Männer und Frauen ungefähr gleich sein wird und etwa 5 $^0/_0$ beträgt, so kann für Männer etwa 6,51 ± 0,34 oder 6,85 und 6,17 cm und für Frauen etwa 6,10 ± 0,30 oder 6,40 und 5,80 cm als die Grenzen zwischen kleinen und großen Abweichungen vom Mittel angenommen werden.

Die gewonnenen Mittelabstände werden schätzungsweise ungefähr das Alter von 30 Jahren repräsentieren.

Die gemessenen Personen waren so gut wie alle Dänen. — Geschwister sind anstandslos so mitgerechnet, als ob kein Band zwischen ihren Augenabständen wäre.

Von einer Aufsuchung der größten und kleinsten unter den gemessenen Werten sehe ich ab, da diese, im Vergleich mit der Angabe der mittleren Abweichung, fast keine Bedeutung haben.

(Eingegangen am 2. Juli 1904.)

Über die tonende Wirkung einer Mischung aus Natriumthiosulfat und Alaun.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson, U.S.A.

Aus dem Englischen übersetzt von Eugen Englisch (Stuttgart).

Daß ein Gemisch aus Natriumthiosulfat und Alaun auf Silberdrucke tonend wirkt, ist heutzutage wohlbekannt. Diese Methode ist sogar erfolgreich bei der Tonung von Bromsilberdrucken fabrikmäßig angewandt worden. Ich glaube, ich war der erste,[1]) der im Jahre 1888 die Aufmerksamkeit auf die tonenden Eigenschaften dieser Gemische lenkte.

Wenn eine Lösung von Alaun zu einer Lösung von Thiosulfat zugefügt wird, wirken beide Salze aufeinander, und das sichtbare Ergebnis wird die Bildung einer milchweißen Flüssigkeit sein. Bei sehr kalten Lösungen wird das Gemisch einige Zeit klar bleiben und das unlösliche Produkt wird erst später erscheinen, entsprechend den Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen der Lösungen.

Die endgültige Reaktion kann durch folgende Formel in grober Weise veranschaulicht werden:

$$3\,Na_2S_2O_3,\ 5\,H_2O + Al_2(SO_4)_3,\ K_2SO_4,\ 24\,H_2O$$
$$= Al_2(OH)_6 + 3\,Na_2SO_4 + 2\,SO_2 + 3\,S + 36\,H_2O.$$

Bemerken wir indessen, daß der Vorgang weit davon entfernt ist, so einfach zu sein, wie es nach dieser Formel scheinen könnte. Es ist z. B. gezeigt worden, daß, wenn beide Lösungen kalt gemischt werden, zuerst eine Doppelzersetzung zwischen den Salzen eintritt mit der Bildung von Natriumsulfat und Aluminiumthiosulfat. Dieses letzte Produkt löst sich in Aluminiumsulfat und H_2O wieder auf.

$$Al_2S_2O_3 + 3\,H_2O = Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2S.$$

Dieser Schwefelwasserstoff kann auf einen Überschuß von Natriumthiosulfat wirken.

Viele andere Seitenreaktionen können hier wegen der sauren Reaktion der Lösung stattfinden und sie mögen gelegentlich Thioschwefelsäure frei machen, die sofortiger Selbstzersetzung unterliegt.

$$SO_2{<}^{OH}_{SH} = SO_2 + S + H_2O.$$

Endlich kann die SO_2 auf H_2S wirken und Pentathionsäure und Schwefel[2]) erzeugen:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = 4\,H_2O + 5\,S + H_2S_5O_6.$$

1) Bull. Ass. Belge de Phot. **17.** 336.

2) Seyewetz und Chicandard, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **13.** 11—18; Lumière und Seyewetz, Bull. Soc. Chim. Paris 1902 (5) **27.** 137—153.

Wie immer die Reaktion verlaufen mag, wir haben hier jedenfalls ein ausgezeichnetes Beispiel einer langsamen chemischen Reaktion. Wenn die flüssige Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleibt, hört die Niederschlagsbildung monatelang nicht auf. Bei einigen Versuchen filtrierte ich die Flüssigkeit nach zehnwöchentlichem Stehen und erhielt eine klare Flüssigkeit, die aber nach Verlauf einiger Wochen wieder milchig geworden ist und so zeigte, daß das Ende der Reaktion noch nicht erreicht war.

Die Reaktion kann durch Erwärmen der Flüssigkeit wesentlich beschleunigt werden. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag setzt sich aus Aluminiumhydrat und Schwefel zusammen. Seine Analyse hat Detaille[1]) folgendermaßen gegeben:

H_2O	34
Al_2O_3	28
S	38
	100

Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß die Zusammensetzung des Niederschlags sich mit der Temperatur und mit der Zeit ändert, die seit Herstellung der Mischung verflossen ist.

Der zuerst gebildete Niederschlag enthält mehr Aluminiumverbindungen und weniger Schwefel, der später gebildete besteht hauptsächlich aus Schwefel. Wenn man 200 g Alaun und 1000 g Natriumthiosulfat in 5000 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löst, den Niederschlag nach einer Woche sammelt, bei 100° bis zu konstantem Gewicht trocknet, so erhält man folgende Zusammensetzung:

H_2O	22,20
Al_2O_3	17,42
S	60,38
	100,00

Sechs Wochen später wurde der neue Niederschlag wieder analysiert:

H_2O	3,68
Al_2O_3	0,96
S	95,36
	100,00

Die tonende Wirkung der angegebenen Mischung kann als langsamer Schwefelungsprozeß unter dem Einfluß naszierenden Schwefels angesehen werden. Diese Wirkung läßt sich leicht zeigen, wenn man in die Lösung eine polierte Silberplatte bringt. Die Farbe ihrer Oberfläche wird langsam gelb-braun, purpur-braun und endlich schwarz werden.

Wenn man andererseits ein Gemisch von Alaun und Thiosulfat stark kocht und filtriert, hat es keine Wirkung mehr auf die Silberplatte, was beweist, daß der Effekt vom freiwerdenden Schwefel abhängt.

---

1) Detaille, Bull. Ass. Belge de Phot. **17.** 337.

Gemische von Thiosulfat und Alaun wirken in verschiedener Weise auf verschiedene Arten von Silberdrucken.

Das durch Entwicklung hergestellte Silberbild auf einem Bromsilber- oder Chlorsilberpapier verhält sich chemisch ganz anders als das sogenannte Silberbild eines Auskopierpapiers. Prüfen wir einen Bromsilberdruck unter dem Mikroskop, so finden wir ihn zusammengesetzt aus einer Menge kleiner Silberpartikel, sehr scharf im Umriß und von meßbarer Größe. Wenn wir aber bei derselben Vergrößerung das Bild eines Auskopierpapiers untersuchen, bemerken wir diese getrennten Silberpartikel nicht. Das ganze Bild scheint von so äußerst kleinen Teilchen gebildet zu sein, daß diese eher wie eine homogene transparente Masse erscheinen. Wir haben außerdem Grund zu glauben, daß das sog. Silberbild nichts anderes ist, als gedunkelte organische Silberverbindung, die mehr oder weniger Silberhaloide enthält.

Ob eine Thiosulfatlösung diese Verbindungen in andere, in diesem Stoff lösliche verwandelt und ein rein metallisches Bild zurückläßt, ist eine Frage, die hier nicht verfolgt werden soll.

Es kann sein, daß das auf einem Auskopierpapier nach dem Fixieren ohne Tonen zurückgelassene Bild entweder aus komplexen organischen Verbindungen der Silberhaloide oder aus einer allotropen Silberform besteht, die sich durch Unbeständigkeit oder die Neigung, mit verschiedenen Reagenzien zu reagieren, auszeichnet.

In einem Auskopierpapier hat das sog. Silberbild so wenig Widerstandsfähigkeit, daß die vereinigte Wirkung von Wasser und Luft es angreift, und es ist eine bekannte Tatsache, daß solche Bilder von Wasser geschwächt werden und weiter und weiter ausbleichen, wenn sie zu lange im Waschwasser bleiben.

Durch Schwefelung wird ein solches Bild noch weniger widerstandsfähig und neigt nachher noch mehr zum Ausbleichen.

Es ist leicht möglich, daß das geschwefelte Bild eines Auskopierpapiers nicht reines Schwefelsilber ist, sondern eine organische Schwefel-Silberverbindung, die mehr zur Veränderung neigt, als reines Schwefelsilber unter denselben Bedingungen. Wir wissen in der Tat, daß Silbersulfid ein gegen die Einwirkung der gewöhnlichen Reagenzien verhältnismäßig widerstandsfähiges Produkt ist. In der Natur finden wir es als Argentit, als Mineral, auf das die Luft wenig Einfluß hat.

Bei Entwickelungspapieren ändert sich die Wirkung von Thiosulfat und Alaun sehr mit der speziellen Natur des Silberniederschlags. Zum Beispiel haben Drucke auf empfindlichem Papier grobe Silberpartikel, sie tonen sehr langsam und schwierig.

Unempfindliche Emulsionen geben im Gegenteil feines Silberkorn, das viel leichter getont werden kann.

Nach meinen Erfahrungen ist die Größe des Silberkorns von direktem Einfluß auf die Leichtigkeit des Tonens. Je kleiner die Silberpartikel sind, desto leichter verläuft die Schwefelung. Ich habe auch bemerkt, daß auf zentrifugiertem Bromsilber hergestellte Drucke nicht so gut tonen, wie die auf Waschemulsionen hergestellten. Das mag daran liegen, daß in den Emulsionen sehr kleine Bromsilberpartikel vorhanden

sind, die zu klein sind, um durch die Zentrifuge abgetrennt zu werden, die aber in der Waschemulsion beim Entwickeln sehr fein verteiltes Silber liefern, das leicht geschwefelt werden kann. In den Waschemulsionen ist auch ein kleiner Teil Bromsilber, der nicht gefällt ist, sondern in der Gelatine wahrscheinlich in kolloidaler Form gelöst bleibt.

Alle Gaslichtentwicklungspapiere, deren Grundlage Chlorsilber ist und die in den Vereinigten Staaten als Veloxpapiere bekannt sind, geben Bilder, die in Thiosulfat und Alaun schneller tonen als Bromsilberpapiere.

Hier können wir diese Tatsache wieder der feinen Verteilung des Silbers in diesen Drucken zuschreiben.

Bei einigen dieser Papiere ist, wenn sie gut hergestellt sind, die Größe der Chlorsilberpartikel viel kleiner als die der Bromsilberemulsionen. Während der ganzen Fabrikation dieser Chlorsilberemulsionen wird systematisch vermieden, größere Chlorsilberteilchen entstehen zu lassen, und das erfolgreichste dieser Papierklasse enthält eine beträchtliche Menge ungefällten Chlorsilbers, das ich als kolloidales Chlorsilber bezeichnen möchte.

Die natürliche Folge ist, daß der Entwickler das Silber in äußerst feinen Teilchen ausfällt. Mit allen den zahlreichen Arten der Entwicklungspapiere von der Veloxklasse ist es möglich, unter gewissen Bedingungen ein Bild zu erhalten, das statt der gewöhnlichen schwarzen Farbe des reduzierten Silbers eine ganz verschiedene Skala von Tönen aufweist, die vom hellsten Gelb oder Rot zu schönem Blau oder Purpur gehen.

Diese Farben werden erhalten, indem man die Belichtungszeit sehr verlängert und den Entwickler abschwächt, um das Bild sehr langsam erscheinen zu lassen. Es ist noch eine Streitfrage, ob diese verschiedenfarbigen Bilder aus verschiedenen allotropen Modifikationen metallischen Silbers bestehen oder ihren Ursprung in der Bildung von Subchloriden haben, wie sie Carey Lea beschrieben hat. Wir wissen, daß diese kräftig farbigen, entwickelten Drucke sehr unbeständig sind; sie können in Thiosulfat fixiert werden, aber sie unterliegen weitgehenden Veränderungen unter der Einwirkung von fast jedem Reagenz. Das ist der Grund, warum sie so leicht im Alaun-Thiosulfatbad tonen.

Bei Bromsilberpapieren ist ebenso beobachtet worden, daß bei Überexposition oder bei Entwicklung mit einem schwachen oder viel Verzögerer enthaltenden Entwickler die Drucke, anstatt ein rein blauschwarzes oder grauschwarzes Aussehen zu zeigen, einen deutlichen grünlichen Ton haben. Solche grünliche Bilder tonen viel leichter in Thiosulfat-Alaun, als wenn sie auf normale Weise erhalten worden wären. Hier wissen wir wieder nicht, ob dies durch eine besondere allotrope Modifikation oder durch etwaige unvollständige Reduktion des Bromsilbers bedingt ist.

Wie weit Schwefeltonung dauerhafte Bilder liefert, ist eine oft diskutierte Frage. Wenn wir uns auf eigene praktische Erfahrung und die oben erwähnten theoretischen Erwägungen stützen, können wir mit Sicherheit behaupten, daß Auskopierpapiere, die mit Thiosulfat und

Alaun oder einem anderen schwefelnden Reagenz getont wurden, nur sehr stark ausbleichende Bilder geben.

Im Gegensatz ist bei Bromsilberdrucken mit ihrem dichten Niederschlag von verhältnismäßig sehr groben Silberkörnern die Gefahr des Ausbleichens sehr gering. Hier ist die Überführung in kompaktes und chemisch stabiles Silbersulfid scheinbar sehr vollständig, und derart schwefelgetonte Bromsilberdrucke haben unter ungünstigen Umständen mehr als zehn Jahre lang unverändert ausgehalten. Ob solche Drucke unbegrenzt halten werden, kann nur durch zukünftige Versuche festgestellt werden.

Bei Drucken der Veloxklasse hängt das Resultat sehr von den Umständen ab, unter denen sie gemacht sind. Unsere Erfahrung geht dahin, daß schwefelgetonte Bilder, hergestellt durch verzögerte Entwicklung, wie sie zur Erzielung warmer Töne angewandt wird, schöne Resultate geben werden, daß aber solche Bilder später ausbleichen.

Veloxdrucke, die unter normalen Bedingungen mit einem starken Entwickler zur Erzielung des schwarzen und stabilen metallischen Silberniederschlags hervorgerufen und dann schwefelgetont wurden, gaben dauerhaftere Resultate. Einige dieser Drucke, die ich sechs Jahre in meinem Besitz habe, haben sich noch nicht verändert. Es ist zweifelhaft, ob sie ebensogut halten werden wie schwefelgetonte Bromsilberdrucke.

Es wäre indessen unrichtig, diese Fragen zu sehr zu verallgemeinern. Die Dauerhaftigkeit eines Druckes, der auf irgend einem chemischen Wege hergestellt wurde, hängt immer sehr viel von der Art seiner Herstellung ab; außerdem ist die Dichtigkeit des Niederschlags, von dem die Tiefe des Bildes abhängt, von großem Einfluß auf die ausdauernden Eigenschaften desselben.

Fast genau so ist eine dicke Lage von Farbe widerstandsfähiger gegen atmosphärische Einflüsse als eine dünne Lage desselben Materials.

Sagen wir einige Worte über die praktische Benutzung der Thiosulfat-Alaunbäder für Bromsilberdrucke.

Das Bad kann entweder direkt auf die aus dem Fixierbad genommenen Drucke oder später angewandt weden. Das Verfahren läßt sich auf Drucke anwenden, die seit Monaten trocken waren.

Die Stärke des Bades mag mit den besonderen Bedingungen geändert werden, aber die folgende Vorschrift dürfte ihrem Zweck entsprechen:

Wasser	5000 ccm,
Natriumthiosulfat . .	1000 g,
Alaun	200 g.

Es ist empfehlenswert, lauwarmes Wasser zu verwenden.

Man füge zuerst das Natron zu, darauf den Alaun und rühe um, bis alles gelöst ist. Dies gibt eine milchige Flüssigkeit, die ohne Filtrierung, so wie sie ist, gebraucht werden sollte.

Das Bad sollte 1—2 Tage stehen, da frische Bäder schlecht tonen; es muß von Zeit zu Zeit durch Zusatz neuer Lösung verstärkt werden.

Nie sollte man das alte Bad weggießen, es vielmehr durch Auffüllen ergänzen.

Die schnellsten Wirkungen werden erzielt, wenn man das Bad so heiß anwendet, als es die Gelatineschicht verträgt — 55—60°. In diesem Bad tonen Bromsilberdrucke in weniger als 30 Minuten und Veloxpapiere noch viel schneller. Wie oben erwähnt, tonen frische oder unempfindliche Papiere viel schneller als die mit hochempfindlichen Emulsionen.

Ein kaltes Bad tont ebenfalls, aber sehr langsam und der Prozeß kann mehrere Tage beanspruchen.

Die besten Resultate, die ich sah, wurden erhalten in einem Bad von ungefähr 32° durch langsames Tonen.

In manchen großen, Bromsilber verarbeitenden Anstalten wird ein besonderer Raum für diesen Zweck benützt, so daß dessen Temperatur auf ungefähr 32° gehalten werden kann, und die Drucke bleiben im Tontrog ein oder zwei Tage lang.

Sobald ein neues Natronbad einige Zeit benützt worden ist, hat es eine ausgesprochene Neigung, die Bilder zu bleichen und die Halbtöne aufzulösen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß, sobald das Fixierbad eine gewisse Silbermenge gelöst enthält, es besser arbeitet.

Das ist der Grund, warum man neue Bäder durch Eintauchen einiger Streifen verdorbenen Papiers verbessert. Dieselbe Wirkung kann durch Zufügen einiger Tropfen Silbernitrat erreicht werden. Der Zusatz einer kleinen Menge eines Bleisalzes wirkt ebenso. Aber beide Metalle und besonders das Blei können für die Weißen des Bildes sehr gefährlich werden.

Sorgfältig ausgeführte Versuche haben mir gezeigt, daß, wenn sich eine zu große Silbermenge in der Natronlösung ansammelt, die Drucke, die diese Lösung passieren, in ihrer Gelatineschicht eine gewisse Menge eines Körpers absorbieren, die ich als „absorbiertes Silber"[1]) bezeichnen möchte, das später nicht mehr entfernt werden kann, selbst nicht durch zweitägiges Waschen in Wasser. Ich kann nicht entscheiden, ob das Doppelsalz Silber-Natrium-Thiosulfat daran schuld ist, oder ob wir es mit einem Fall sogenannter fester Lösungen zu tun haben, ähnlich wie gewisse lösliche Farben auf organischen Fasern fixiert und unlöslich werden.

Eine der Eigentümlichkeiten des „absorbierten Silbers" ist die, daß es weder durch Waschen noch durch besonderes Fixieren in frischem Natron entfernt werden kann. Um Mißverständnisse zu vermeiden, bemerke ich, daß ich mit dem Ausdruck „absorbiertes Silber" die unlösliche Verbindung bezeichne, die gleichmäßig durch die Gelatineschicht, sowohl durch die Weißen wie die Schwärzen, verbreitet ist und welche unter den oben beschriebenen Umständen entsteht. Sie ist gänzlich verschieden und unabhängig von dem metallischen Silber im Silberbild.

Etwas „absorbiertes Silber" kann leicht entdeckt werden, wenn man die gewaschene und getrocknete Schicht mit einem Tropfen Schwefelammonium in den Weißen des Bildes berührt. Ist „absorbiertes Silber"

1) „retained silver".

vorhanden, erfolgt sofortige Schwärzung überall, wo das Ammoniumsulfid die Schicht berührt hat.

Diese Schwärzung zeigt uns, in welcher Weise künftig das Bild sich verändern wird, da dieselbe Wirkung mit der Zeit auf der ganzen Oberfläche eintritt, wenn sie lange genug der Einwirkung der Schwefelverbindungen der Luft ausgesetzt wird, die immer in der Atmosphäre vorhanden sind.

„Absorbiertes Silber" hat einen sehr feinen Geschmack, der aber nach wenigen Sekunden sehr unangenehm wird, wenn größere Mengen vorhanden sind.

Dieser Geschmack ist sehr verschieden von dem des Natriumthiosulfats.

(Eingegangen am 5. August 1903.)

Über die Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Wir haben in unseren vorangegangenen Studien[1]) gezeigt, wie sich das kristallisierte und wasserfreie Natriumsulfit verhalten, wenn sie unter verschiedenen Bedingungen der Luft ausgesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Einwirkung der Luft auf die zwei anderen Verbindungen der schwefligen Säure studiert, die in der Photographie verwendet werden, das Kaliummetabisulfit und das Natriumbisulfit.

Namias[2]) hat kürzlich angegeben, daß Kaliummetabisulfit $K_2S_2O_5$, das *wasserfrei kristallisiert,* sich an der Luft ohne erhebliche Veränderung im kristallisierten Zustande hält. Die kleine Verminderung des Gehaltes an schwefliger Säure, die man nach ziemlich langer Zeit feststellen kann, ist nach Namias nicht auf eine Oxydation, sondern auf einen Verlust an schwefliger Säure zurückzuführen. Er hat im Gegensatz dazu gezeigt, daß sich die Lösungen des Metabisulfits ziemlich schnell verändern, aber weniger rasch als die Lösungen des Natriumsulfits. Endlich ist nach demselben Autor das Natriumbisulfit viel unbeständiger an der Luft als das Kaliummetabisulfit.

In der nachfolgenden Studie haben wir die Einwirkung der Luft auf das Kaliummetabisulfit und das Natriumbisulfit untersucht, nicht allein im festen Zustande, sondern auch in der Lösung unter verschiedenen Bedingungen.

1) Bulletin de la Société Française de photographie 1903. Diese Zeitschr. **II.** 115. 144. 1903.

2) Bulletin de la Société Suisse de photographie 1903. p. 516 u. 518.



A) Veränderung des Kaliumbisulfits.

1. Kaliummetabisulfit in festem Zustande.

Wir haben in dünner Schicht unter verschiedenen Bedingungen mehrere Portionen kristallisierten Kaliummetabisulfits desselben Musters der Luft ausgesetzt. Eine der Portionen wurde einer Temperatur von 15° ausgesetzt, eine andere einer sehr feuchten Luft ebenfalls bei 15°, eine dritte wurde auf 45° und eine vierte auf 100° erhalten. Jede Portion wurde mit Jodlösung titriert, zunächst beim Anfang der Versuche und weiter alle drei Tage, indem man verfuhr, wie wir es bei der Titrierung der Sulfite angegeben haben. In allen Fällen haben wir Resultate erhalten, die die von Namias ausgesprochene Ansicht bestätigen; das Metabisulfit im festen Zustande schien keine wirkliche Veränderung zu erleiden.

2. Kaliummetabisulfit in Lösung.

Unsere Versuche haben sich erstreckt auf Lösungen von 1 %, 2 %, 6 %, 10 % und 20 %, die aufbewahrt wurden in halbgefüllten 2-Literflaschen. Für jede Lösung wurde eine verkorkte und eine offene Flasche verwendet. Die Lösungen wurden titriert am Anfang der Versuche und später alle drei Tage, indem verfahren wurde, wie wir es für die Lösungen des Natriumsulfits angegeben haben.

In der folgenden Tabelle führen wir die Menge des Metabisulfits an, die sich in den verschiedenen Lösungen drei oder sechs Wochen nach ihrer Herstellung oxydiert hat:

Natur und Gehalt der Kalium-metabisulfitlösung	Dauer der Luftberührung	Gewicht des oxydierten Produktes für 100 g der ganzen verwendeten Substanz		Gewicht des oxydierten Produkts für 100 ccm in offener Flasche nach 6 Wochen
		offene Flasche	verkorkte Flasche	
Lösung von 1 %	nach 3 Wochen „ 6 „	22 % 56,66 %	11,66 % 28 %	0,56 g
Lösung von 2 %	nach 3 Wochen „ 6 „	19,66 % 49 %	8,5 % 20 %	0,98 g
Lösung von 6 %	nach 3 Wochen „ 6 „	19 % 45 %	3,5 % 4 %	2,70 g
Lösung von 10 %	nach 3 Wochen „ 6 „	16,66 % 41,66 %	2,66 % 4 %	4,16 g
Lösung von 20 %	nach 3 Wochen „ 6 „	12,66 % 32,66 %	0,3 % 1 %	6,5 g

Wenn man diese Resultate mit denen vergleicht, die mit gleichstarken Natriumsulfitlösungen[1]) erhalten war, so wird man erhebliche Unterschiede gewahren.

1) Es ist angebracht, diese Resultate eher mit denen für das wasserfreie Sulfit als mit denen für das kristallisierte gefundenen zu vergleichen, denn das Kaliummetabisulfit, obwohl kristallisiert, ist ein wasserfreies Salz.



So ist die Lösung des wasserfreien Natriumsulfits von 1 % in einer offenen Flasche unter denselben Bedingungen aufbewahrt, wie die des Metabisulfits von gleichfalls 1 % nach einer Woche vollständig oxydiert ist, und zwar in einer dreimal so langen Zeit. Bei der Lösung von 10 % sind die Differenzen, obgleich viel weniger ausgesprochen als bei der Lösung von 1 %, doch noch bemerkenswert zugunsten des Metabisulfits. Nach einem Monat sind von Sulfit etwa 98 % oxydiert, während unter denselben Bedingungen nach sechs Wochen von dem Metabisulfit nur 41,66 % verschwunden sind. In einer Lösung von 20 % ist es das Sulfit, das sich langsamer oxydiert, als das Metabisulfit. In der Tat sind nach einem Monat nur 14 % des Sulfits oxydiert, während es nach derselben Zeit etwa 19 % des Metabisulfits sind und 32,66 % nach sechs Wochen. Man sieht, daß für die Oxydation an der Luft der Einfluß der Konzentration der Lösung viel weniger bedeutend ist für das Kaliummetabisulfit als für das Natriumsulfit.

B) Veränderung des Natriumbisulfits.

1. Kristallisiertes Natriumbisulfit.

Es wurde kristallisiertes Natriumsulfit dargestellt, indem die Bisulfitlösung des Handels durch Abdampfen bis zum Beginne der Kristallisation in der Hitze konzentriert und dann einer raschen Abkühlung unterworfen wurde. Die Kristalle werden auf einer Gipsplatte von der Mutterlauge befreit und durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet, worauf ihr Gehalt an schwefliger Säure bestimmt wurde. Es wurde bei diesen Versuchen kein kristallisiertes Natriumbisulfit des Handels verwendet, um sicher zu sein, kein zu sehr verändertes Produkt zu benutzen.

Das Produkt wurde in zwei Teile geteilt, die in dünner Schicht bei gewöhnlicher Temperatur (15°) gehalten wurden, der eine an einer verhältnismäßig trockenen Luft, der andere an sehr feuchter Luft. Alle drei Tage wurde von diesen Substanzen eine Probe mit halbzehnt normaler Jodlösung titriert, indem mit 100 ccm einer Lösung von 10 g im Liter gearbeitet wurde.

Nachstehend die Resultate der Titrierungen, ausgedrückt in Kubikzentimetern halbzehnt normaler Jodlösung:

Dauer der Luftberührung	Bei verhältnismäßig trockener Luft 15°	Bei sehr feuchter Luft 15°
Titrierung beim Anfang	18,1 ccm	18,1 ccm
„ nach 3 Tagen	24 „	16,2 „
„ „ 9 „	27,2 „	15,3 „
„ „ 7 Wochen	16,2 „	14,7 „

Diese Titrierungen zeigen, daß das kristallisierte Natriumbisulfit sich zuerst mit schwefliger Säure anreichert, wahrscheinlich indem es Kristallisationswasser verliert, denn mit dieser Anreicherung ist eine



Verwitterung der Kristalle verbunden, die sich immer mehr bemerkbar macht. Das Produkt verliert im weiteren Verfolg schweflige Säure, sein schwefliger Geruch verschwindet und es geht wahrscheinlich in wasserfreies Natriumsulfit über nach der Gleichung:

$$2\,NaHSO_3 = SO_2 + H_2O + Na_2SO_3.$$

Man sieht außerdem, daß die Veränderung an sehr feuchter Luft merklich schneller als an trockener Luft verläuft.

2. Natriumbisulfit in Lösung.

Es wurde gearbeitet mit Lösungen, die in 100 ccm enthielten bezüglich 1, 2, 6, 10, 20, 40 und 100 g der Natriumbisulfitlösung des Handels ebenso mit der verdünnten Handelslösung selbst, indem in allen Fällen 1 l aufbewahrt wurde in einer Zweiliterflasche, einmal verkorkt, das andere Mal offen.

Tägliche Titrierungen, die ebenso ausgeführt wurden wie in den Versuchen mit Kaliummetabisulfit, haben Resultate ergeben, die den mit dieser Verbindung erhaltenen vollständig analog waren.

Die Lösungen des Natriumbisulfits scheinen indessen ein wenig oxydabler zu sein, als die des Kaliummetabisulfits. So ist die Menge des oxydierten Bisulfits nach drei Wochen in offener Flasche 37 g für 100 g des verwendeten Bisulfits des Handels, das in einer Lösung verwendet wurde, die 1 g Natriumbisulfit des Handels in 100 ccm enthielt.

Bei dem Metabisulfit waren diese Zahlen kleiner.

Bei der Lösung

von 2 %	ist die Menge	des	oxydierten	Sulfits	ungefähr	34 g,
„ 6 %	„	„	„	„		32 „
„ 10 %	„	„	„	„		29 „
„ 20 %	„	„	„	„		23 „
„ 40 %	„	„	„	„		11 „
„ 100 %	„	„	„	„		5 „
des Handels	„	„	„	„		1,5 „

von 23 g %	Metabisulfit	in der Lösung	von	1 %
„ 19,66 %	„	„	„	2 %
„ 19 %	„	„	„	6 %
„ 16,66 %	„	„	„	10 %
„ 12,66 %	„	„	„	20 %.

Die mit dem Natriumbisulfit erhaltenen Zahlen sind erheblich höher als die mit Kaliummetabisulfit erhaltenen, aber man muß trachten, daß die Bisulfitlösung des Handels in Wirklichkeit nur 40 % $NaHSO_3$ enthält. Wenn man die Lösungen auf vergleichbare Gehalte an schwefligsauren Verbindungen zurückführt, so findet man Zahlen, die untereinander ziemlich vergleichbar sind, nichtsdestoweniger aber kleiner für das Kaliummetabisulfit als für das Natriumbisulfit.



Schlußfolgerungen.

Die vorstehende Studie gestattet folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Das kristallisierte Kaliummetabisulfit verändert sich nicht erheblich an trockener oder feuchter Luft.

2. Die Lösungen des Kaliummetabisulfits verändern sich bei Luftberührung aufbewahrt. Diese Veränderung ist bemerkenswert schwächer als die der entsprechenden Lösungen des Natriumsulfits für verdünnte Lösungen. Die Veränderung ist im Gegensatz dazu größer für das Kaliummetabisulfit als für das Natriumsulfit, wenn die Konzentration 20 % erreicht.

3. Der Einfluß der Konzentration der Lösungen auf ihre Oxydierbarkeit an der Luft ist viel weniger erheblich bei dem Kaliummetabisulfit und dem Natriumbisulfit als bei dem Natriumsulfit.

4. Das kristallisierte Natriumbisulfit ist sehr veränderlich an der Luft, aber seine Lösungen verhalten sich fast ebenso, wie die des Kaliummetabisulfits.

Vom praktischen Standpunkte aus ergibt sich aus unserer Studie über die Veränderung der verschiedenen in der Photographie verwendeten Verbindungen der schwefligen Säure an der Luft, daß für die Herstellung der Entwickler das *wasserfreie Natriumsulfit* nach unserer Meinung den anderen Verbindungen der schwefligen Säure vorgezogen werden sollte.

Die verdünnten Lösungen des Kaliummetabisulfits haben, obgleich sie etwas weniger veränderlich an der Luft sind als die des wasserfreien Natriumsulfits, den schweren Mißstand, im Augenblick der Entwicklung einen ergänzenden (in der Menge genau berechneten) Zusatz von Alkali zu erfordern, was nach unserer Meinung ausreichend ist, praktischerweise die Verwendung des Kaliummetabisulfits als Nachfolger des wasserfreien Natriumsulfits abzuweisen.

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Einfluß der Natur der Entwickler auf die Größe des Korns des reduzierten Silbers.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Man hat bisher auf Grund verschiedener Arbeiten[1]) angenommen, daß das Korn des von den verschiedenen Entwicklern reduzierten Silbers bei der Entwicklung der Bromsilbergelatineplatten genau dieselbe Größe zeige, welcher auch der verwendete Entwickler sei.

Abney[2]) hat indessen gefunden, daß das Silberkorn bei einer über-

1) Eders Jahrbuch 1895. p. 417; Bulletin association belge de Photographie 1893. Nr. 11.

2) Eders Jahrbuch 1895. p. 417.



exponierten Platte feiner ist, als das derselben Platte, wenn sie normal exponiert ist, und daß der Zusatz von großen Mengen alkalischen Bromids die Größe des Korns zu vermehren scheint.

Da wir mit gewissen wenig energischen Entwicklern sehr durchsichtige Bilder in einer Farbe erhielten, die von den gewöhnlichen erheblich abwich, glaubten wir, daß eine Beziehung bestehen könnte zwischen der Größe des Korns des reduzierten Silbers und der Farbe des Bildes.

Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu prüfen, haben wir die Größe des Silberkorns verglichen, wenn es reduziert war durch die verschiedenen bekannten Entwickler, nicht allein, wenn diese in ihrer normalen Zusammensetzung verwendet wurden, sondern auch indem wir für denselben Entwickler den Einfluß seines Verdünnungsgrades, der Dauer seiner Einwirkung, seiner Temperatur und seiner Alkalität studierten. Wir haben ferner geprüft die Notifikationen, veranlaßt durch die Veränderungen der Expositionszeit, ebenso wie die Resultate, die man erhält, wenn man das Bild sehr schwach oder sehr stark entwickelt.

A) Einfluß der Natur des Entwicklers.

Es wurden Entwicklungsbäder angesetzt von der in der Praxis am meisten verwendeten Zusammensetzung mit folgenden Entwicklersubstanzen: *Hydrochinon, Pyrogallol, Diamidophenol, Metol, Metochinon, Eikonogen, Paramidophenol, Glycin, Edinol, Adurol, Ortol, Hydramin* und *Brenzkatechin.*

Unabhängig von den folgenden Mischungen, die fast alle in der Praxis verwendeten Entwicklersubstanzen einschließen, haben wir noch andere versucht, die bisher wegen ungenügender entwickelnder Kraft keine allgemeine Anwendung erfahren haben. Diese Substanzen erschienen uns besonders interessant wegen der eigentümlichen Farbe, die das Silber der Bilder zeigt, die damit erhalten werden können.

Diese sind das *Paraphenylendiamin* und das *Orthoamidophenol*, die nur mit Sulfit gemischt verwendet werden. Diese Substanzen geben ein Silber von großer Durchsichtigkeit, dessen Farbe in der Durchsicht bräunlich und im reflektierten Lichte grau ist. Es hat ein Aussehen, das ganz ähnlich dem Silber ist, das durch Entwicklung der Kollodionemulsion entsteht.

Nachfolgend die Zusammensetzung der verschiedenen Entwickler, die wir verwendet haben.

Hydrochinonentwickler.

Nr. I.

Wasser	1000
Hydrochinon	10
Wasserfreies Natriumsulfit	40
Wasserfreies Natriumkarbonat	55

Nr. II.

A)	Wasser	500
	Hydrochinon	10
	Wasserfreies Natriumsulfit	30
B)	Heißes Wasser	500
	Dreibasisches Natriumphosphat	80

Zur Verwendung mischt man 55 ccm Lösung A) und 50 ccm B).

Pyrogallolentwickler.

I.

A)	Wasser	500
	Wasserfreies Natriumsulfit	50
	Pyrogallol	14
B)	Wasser	500
	Soda	50

II.

Wasser	1000
Sulfit	100
Dreibasisches Natriumphosphat	90
Pyrogallol	40

III.

A)	Wasser	1000
	Sulfit	100
	Pyrogallol	40
B)	Aceton.	

Zum Gebrauch 75 ccm Wasser, 25 ccm Lösung A), 10 ccm Aceton.

Eikonogenentwickler.

Wasser	1000
Wasserfreies Sulfit	30
Pottasche	30
Eikonogen	35

Metolentwickler.

A)	Wasser	1000
	Wasserfreies Sulfit	50
	Metol	10
B)	Wasser	1000
	Wasserfreies Soda	10

Zum Gebrauch 50 ccm Lösung A), 25 ccm Lösung B.

Metol-Hydrochinonentwickler.

A)	Destilliertes Wasser	400
	Metol	2
	Wasserfreies Sulfit	20
	Hydrochinon	35
B)	Destilliertes Wasser	400
	Pottasche	40

Zur Verwendung 50 ccm Lösung A) und 50 ccm Lösung B).

Paramidophenolentwickler.

Wasser	1000
Wasserfreies Sulfit	75
Ätzlithion	5
Paramidophenol (freie Base)	10

Hydraminentwickler.

Wasser	1000
Hydramin	5
Wasserfreies Sulfit	15
Ätzlithion	3

Edinolentwickler.

Wasser	500
Edinol	5
Wasserfreies Sulfit	20
Dreibasisches Natriumphosphat	30

Brenzkatechinentwickler.

A)	Wasser	300
	Wasserfreies Sulfit	20
	Brenzkatechin	10
B)	Wasser	500
	Pottasche	10

Glycinentwickler.

A)	Wasser	1000
	Wasserfreies Sulfit	15
	Glycin	10
B)	Wasser	500
	Pottasche	100

Zum Gebrauch 100 ccm Lösung A) und 25 ccm Lösung B).

Adurolentwickler.

Wasser	500
Wasserfreies Sulfit	100
Pottasche	150
Adurol	25

Diamidophenolentwickler.

Wasser	1000
Diamidophenol	5
Wasserfreies Sulfit	30



Metochinonentwickler.

Nr. I.		Nr. II.		Nr. III.	
Wasser . . .	1000	Wasser	1000	Wasser	1000
Wasserfreies Sulfit . . .	60	Wasserfreies Sulfit	60	Wasserfreies Sulfit	60
		Aceton	30	Metochinon . .	9
Metochinon .	9	Metochinon . .	9	Ätzlithion . . .	6

Paraphenylendiamin-entwickler.

Wasser	1000
Paraphenylendiamin . . .	10
Wasserfreies Sulfit	60

Orthoamidophenol-entwickler.

Wasser	1000
Orthoamidophenol	10
Wasserfreies Sulfit	60

Mit allen diesen Entwicklerlösungen wurden Bromsilbergelatineplatten Lumière, blau Etikett entwickelt, die von einer Emulsion stammten und somit, was das ursprüngliche Bromsilber betrifft, dieselbe Korngröße hatten. Alle diese Platten, belichtet unter genau gleichen Bedingungen, wurden in den vorstehenden verschiedenen Entwicklerlösungen, die bei derselben Temperatur (20^0) erhalten wurden, entwickelt, indem die Dauer der Entwicklung in geeigneter Weise geregelt wurde, so daß alle Bilder schließlich Intensitäten hatten, die miteinander vergleichbar waren. An diese Platten wurden, nachdem sie vollständig gewaschen waren, auf einem kleinen Teil ihrer Oberfläche (indem man eine dunkle Stelle wählte, die naturgemäß viel reduziertes Silber enthielt) mit etwas heißem Wasser behandelt, um die Gelatine aufzulösen.[1]) Die gut umgerührte gelatinöse Lösung, die das reduzierte Silber in Suspension enthielt, wurde verwendet, um ein mikroskopisches Präparat zu machen.

Es wurde mit der ganzen Serie der den verschiedenen Entwicklern entsprechenden Negative in dieser Weise verfahren und dann wurden die mikroskopischen Bilder dieser Präparate photographiert, indem in allen Fällen dieselbe Vergrößerung angewendet wurde.

Die so erhaltenen Bilder wurden miteinander verglichen und gaben nachstehende Resultate:

1. Die Größe des Silberkornes, das durch die verschiedenen in der Praxis verwendeten Entwickler reduziert wurde, erschien uns genau dieselbe für alle diese Reduktionsmittel.

2. Die Entwickler, die sich auf die Wirkung des Paraphenylendiamins oder des Orthoamidophenols mit alkalischem Sulfit gründen, geben ein sehr durchsichtiges reduziertes Silber von charakteristischer Farbe, dessen Korn viel feiner ist als das von den anderen Entwicklern erzeugte.

1) Bei der Schicht der mit Pyrogallol entwickelten Platten, die unlöslich war, mußte man die gegerbte Gelatine durch Erhitzen mit einer Lösung von kaustischem Alkali zerstören, um ein mikroskopisches Präparat zu erhalten.

B) Einfluß des Grades der Verdünnung des Entwicklers und der Dauer seiner Einwirkung.

Um den Einfluß der Verdünnung des Entwicklers zu studieren, wurde der normale Hydrochinonentwickler mit Soda und der Diamidophenolentwickler verwendet. Jeder von ihnen wurde in einem ersten Versuche mit dem gleichen Volum und in einem zweiten mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt. In beiden Fällen wurde eine geeignete Zeit entwickelt, um die Bilder auf die gleiche Intensität zu bringen.

Es wurden gleichfalls Negative in vertikalen Entwicklungströgen entwickelt, indem die Dauer der Entwicklung auf eine Stunde geregelt und einerseits Metochinon und andererseits Diamidophenol verwendet wurde nach folgenden Vorschriften:

Metochinonstandentwicklung.

Wasser	4 l
Metochinon	5 g
Wasserfreies Sulfit . .	50 g
Bromkalium (10 %ige Lösung)	5 ccm

Diamidophenol-standentwicklung.

Wasser	2 l
Diamidophenol	3 g
Wasserfreies Natriumsulfit .	3 g

Endlich wurden zwei Negative in einem gleichen Hydrochinonbade (normale Vorschrift mit Soda) entwickelt, deren eines aus dem Entwicklerbade genommen und fixiert wurde, als das Bild eben vollständig erschienen war, während das andere lange entwickelt wurde, um ein sehr dichtes Bild zu erhalten. Es wurden dieselben Versuche wiederholt unter Anwendung von normalem Diamidophenolentwickler.

Die so erhaltenen Negative wurden vollständig gewaschen, dann wurde jedes von ihnen mit heißem Wasser behandelt, wie vorher beschrieben, um ein mikroskopisches Präparat zu machen, das photographiert wurde.

Die Prüfung der erhaltenen Mikrographien zeigt, daß die Größe der Silberkörner genau dieselbe in allen Versuchen ist mit Ausnahme im Falle der Standentwicklung, wobei das Korn eine Kleinigkeit weniger groß zu sein schien als bei den anderen Versuchen.

C) Einfluß der Temperatur und der Alkalität des Entwicklers.

Es wurde eine Reihe von Versuchen mit zwei Entwicklern gemacht, mit Hydrochinon und mit Diamidophenol, indem mit den Entwicklerlösungen bei verchiedenen Temperaturen von 5^0, 15^0, 25^0 und 35^0 gearbeitet und in allen Fällen das Bild annähernd auf dieselbe Intensität gebracht wurde. Es wurde andererseits für eine und dieselbe Temperatur der Einfluß der mehr oder weniger großen Alkalität des Entwicklers geprüft, indem in einer Reihe von Versuchen die Menge des alkalischen Karbonats vermehrt oder vermindert wurde und dem Amidolentwickler

(von normaler Zusammensetzung) steigende Mengen Natriumbisulfit zugesetzt wurden, um das Bad sauer zu machen und so die normale Entwicklungsdauer stark zu verlängern.

Die bei diesen verschiedenen Versuchen erhaltenen Negative wurden in entsprechender Weise behandelt, um mikroskopische Präparate zu erhalten, die photographiert wurden. In keinem Falle wurden merkliche Unterschiede in der Größe der Körner des reduzierten Silbers gefunden.

Es wurde gleichfalls versucht, dem Paraphenylendiaminentwickler mit Natriumsulfit wachsende Mengen alkalischen Karbonats zuzufügen. Es wurde ermittelt, daß dieser Zusatz, indem er die Energie des Entwicklers steigert, die Farbe des reduzierten Silbers derjenigen, wie sie mit den anderen Entwicklern erhalten wird, zu nähern strebt. Die mikrophotographische Prüfung der so entwickelten Bilder zeigt, daß die Größe des Kornes wächst in dem Maße, als man die Menge des Alkalikarbonats steigert, bis man den normalen Gehalt erreicht. Die Farbe des Bildes wird gleichzeitig mehr und mehr schwarz und endigt damit, daß sie der vergleichbar wird, die die gebräuchlichen Entwickler geben.

Es wurde endlich versucht, ob man nicht eine Reduktion erhalten würde, die mit der des Paraphenylendiamins oder des Orthoamidophenols vergleichbar wäre, wenn man in gewissen Entwicklern, wie z. B. Paramidophenol oder Hydramin das Alkali fortließe und so langsam in alleiniger Gegenwart von Natriumsulfit entwickelte. Die Resultate waren nicht mehr verändert, als wenn man die normale Entwicklung mit Amidol durch Zusatz von Natriumbisulfit verlangsamte. Endlich änderte sich die Farbe des reduzierten Silbers nicht.

D) Einfluß der Dauer der Exposition und Wirkung der alkalischen Bromide.

Es wurde mit zwei normalen Entwicklern, einerseits Hydrochinonsoda und andererseits Diamidophenol, eine Reihe von Negativen entwickelt, einmal mit sehr kurzer, das andere Mal mit normaler Belichtung und ferner noch mit immer größer werdenden Überexpositionen.

Die Bilder wurden auf vergleichbare Intensitäten gebracht und behandelt, wie in den vorhergehenden Versuchen, um mikroskopische Präparate zu erhalten, die photographiert wurden.

Die Prüfung der Photogramme schien zu zeigen, wie es Abney angibt, daß in einem überexponierten Negativ das Korn des reduzierten Silbers um ein Geringeres kleiner ist, als in einem normal exponierten.

Andererseits wurden Platten, die unter denselben Bedingungen belichtet waren, in Entwicklern hervorgerufen, die sehr empfindlich gegen die Wirkung des alkalischen Bromids waren, nämlich mit Hydrochinon (mit Soda) und mit Metochinon (mit Natriumsulfit und Aceton).[1] Diese

1) Es wurde der Pyrogallolentwickler nicht gewählt wegen der Schwierigkeit, die in diesem Falle das Erhalten von Mikrographien macht, wegen der von diesem Entwickler erzeugten Unlöslichkeit der Gelatine.



Entwickler wurden mit steigenden Mengen einer 10 %igen Bromkaliumlösung versetzt, die von 2—15 % des Entwicklers variierte. Die mit vergleichbaren Intensitäten erhaltenen Bilder wurden wie die vorigen behandelt um mikroskopische Präparate zu erhalten. Die Prüfung der mikroskopischen Bilder, die diese Präparate ergaben, schien eine sehr schwache Vermehrung der Größe des reduzierten Silberkornes zu zeigen, wenn der Entwickler erhebliche Mengen von alkalischem Bromid enthält.

Schlußfolgerungen.

Man kann aus den vorstehenden Versuchen folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Größe des Silberkornes, das von den gebräuchlichen Entwicklern von normaler Zusammensetzung reduziert wird, ist ersichtlich eine konstante.

2. Die Temperatur der Entwickler, ihre Konzentration und die Dauer ihrer Einwirkung scheinen keinen Einfluß auf die Größe des reduzierten Silberkornes zu haben.

3. Der Überschuß von Alkali oder eines alkalischen Bromids scheinen eine sehr schwache Vergrößerung des reduzierten Silberkornes hervorzubringen.

4. Die Überexposition scheint einer der Faktoren der Verringerung der Größe des unter dem Einflusse des Entwicklers reduzierten Silberkornes zu sein.

5. Zwei in der Praxis nicht verwendete Entwicklersubstanzen, das *Paraphenylendiamin* und das *Orthoamidophenol*, die mit Sulfit allein verwendet werden, geben reduziertes Silber von einer Farbe, die vergleichbar ist mit der bei den Kollodionemulsionen erhaltenen und deren Korn viel feiner ist, als das von den anderen Entwicklersubstanzen gelieferte.[1])

6. Die Farbe des reduzierten Silbers scheint in Beziehung zu stehen zu der Größe des Kornes. Das feinste Korn entspricht einer violettgrauen Farbe, ähnlich der, die das reduzierte Silber der Kollodionemulsionen zeigt.

Man kann die verschiedenen Entwickler nach der Ordnung der wachsenden Größe der reduzierten Silberpartikel, die sie erzeugen, wie folgt klassifizieren, indem man sie auf vier Typen der Größe bezieht. Der erste Typus zeigt gegen die drei anderen erhebliche Unter-

1) Wir haben festgestellt, daß das Paraphenylendiamin und das Orthoamidophenol nicht die einzigen Entwicklersubstanzen sind, die Bilder von diesem besonderen Aussehen und sehr feinem Korn geben. Wir konnten in der Tat ein ähnliches, wenn auch weniger vollkommenes Resultat erhalten, wie mit dem Paraphenylendiamin und dem Orthoamidophenol, indem wir die meisten der Entwicklersubstanzen unter gewissen Bedingungen verwendeten.

Wir versuchen gegenwärtig, die Bedingungen der Bildung der Bilder von diesem besonderen Aussehen festzustellen und zu verallgemeinern, in der Absicht, zu versuchen, die Theorie dieses Phänomens aufzuklären.

schiede aufweist, während diese letzteren unter sich nur sehr schwache Differenzen zeigen.

1. Typus.

Paraphenylendiamin oder Orthoamidophenol in Gegenwart von Natriumsulfit allein.

2. Typus.

Paraphenylendiamin oder Orthoamidophenol versetzt mit Natriumsulfit und einer kleinen Menge Alkalikarbonat.

3. Typus.

Paramidophenol mit Natriumsulfit allein.

Metochinon und Natriumsulfit allein oder versetzt mit Aceton.

Paraphenylendiamin versetzt mit Natriumsulfit und einer normalen Menge Natriumkarbonat.

Normale Entwickler mit Metol-Eikonogen oder Ortol (nach der oben gegebenen Vorschrift).

4. Typus.

Normale Entwickler mit Metol-Hydrochinon, Hydramin, Paramidophenol, Hydrochinon (Vorschrift Nr. I. und Nr. II.), Pyrogallol, Edinol, Amidol (dasselbe in Gegenwart von Natriumbisulfit) oder mit Metochinon in Gegenwart von Ätzlithion (nach oben angegebener Vorschrift).

(Eingegangen am 22. Juni 1904.)

Referate.

Neue Bücher.

Ruhmer, Ernst. Radium und andere radioaktive Substanzen. Unter Benutzung eines von W. J. Hammer, New-York, gehaltenen Vortrags bearbeitet und mit zahlreichen Ergänzungen sowie einer ausführlichen Literaturübersicht versehen. gr. 8^0. 51 pag. mit 8 Fig. Berlin 1904, F. und M. Harrwitz (Administration der Fachzeitschrift „Der Mechaniker".)

Der Verf. gibt eine allgemein verständliche Darstellung der wichtigsten Ergebnisse der Radiumforschung; die Schilderung ist historisch gehalten, dementsprechend werden gewisse Lumineszenzerscheinungen, besonders die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz, ausführlich besprochen, weil diese Phänomene die Entdeckung der Radioaktivität vermittelten. Für den Fachmann wird die über 600 Titel umfassende Literaturzusammenstellung von Wert sein; sie ist alphabetisch nach Autoren geordnet und enthält eine kurze Inhaltsangabe jeder Abhandlung.

K. Schaum.

E. Holm. Photographie bei künstlichem Licht (Magnesiumlicht). (Photographische Bibliothek. Bd. 16. Berlin, G. Schmidt. 124 S., zahlreiche Abbildungen und 6 Tafeln.)

Vorliegendes Büchlein ist in erster Linie für den Amateur geschrieben. — Im *ersten* Teile enthält es allgemein charakterisierende Bemerkungen über die Formen, in welchen das Mg-Pulver verwendbar ist; ferner werden dort Daten für die Schnelligkeit des Abbrennens der verschiedenen Pulvergemische gegeben und die gebräuchlichsten Lampenkonstruktionen, Zündungsmethoden und die Mittel zur Verteilung der Beleuchtung beschrieben. Sehr wertvoll sind in den Abschnitten über Personen-, Gruppen- und Interieuraufnahmen die zahlreichen Skizzen, welche die gegenseitige Stellung von Apparat, Lampe (resp. Lampen) und Objekt für eine Reihe instruktiver Fälle zeigen. Nach Besprechung der kombinierten Tages- und Mg-Lichtaufnahmen folgen Winke für die Wahl der zu verwendenden Objektive, Blenden, für das Einstellen und sonstige Technik. Das Kopieren bei Mg-Licht wird nur ganz kurz erwähnt. — Der *zweite* Teil gibt eine gute Aufzählung und reinsachliche Besprechung der im Handel befindlichen Pulvergemische, Lampen etc.

Für wissenschaftliche Aufnahmen in Instituten, Laboratorien, Kliniken etc. dürfte vorliegendes Werkchen oft recht willkommen sein.

M. Seddig.

Berichtigung.

Seite 189, Zeile 16 v. o. soll es statt astigmatisch stigmatisch (oder anastigmatisch) heißen. Die Verantlinse ist stigmatisch.

Seite 191, Zeile 13 v. o. ist zu lesen: E. Verres (Klausenburg).

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen usw.

Spindler & Hoyer, Werkstätte für Präzisionsmechanik, **Göttingen.** Katalog über physikalische, psychologische und physiologische Instrumente. 44 S.

Dr. Adolf Hesekiel. Photographisches Nachschlagebuch. 487 Seiten. Verlag Hesekiel & Co., Berlin, Komm.-Verlag Hässel, Leipzig. 2 Mark.

Katalog der Verlagsfirma, mit Einleitungen zu den Kapiteln, die ein kleines Lehrbuch gelegentlich ersetzen werden.

Voigtländer & Sohn, A.-G., optische Werkstätte, **Braunschweig.** Neue abgekürzte Belichtungstabellen. 10 Pf.

C. P. Görz, A.-G., optische Anstalt, **Friedenau-Berlin.** Abdruck der Betriebsschilderung aus „Deutsche Industrie, Deutsche Kultur" Nr. 7. 1904. Fol. 12 S.

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld. Homocoll. Ein neuer panchromatischer Sensibilisator. (Bericht folgt.)

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 8.

Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett.

Von J. Schniederjost.

(Auszug aus der Halleschen Dissertation vom Dezember 1903.)

I. Die Hülfsmittel.

Auf Veranlassung und unter der fördernden Leitung des Herrn Prof. Dr. Dorn habe ich im physikalischen Institut der Universität Halle die Spektra oben genannter Gase untersucht, zunächst in der Absicht, diese in dem ultravioletten Gebiet so weit messend zu verfolgen, als die neueren Quarzspektrographen es gestatten, und dann, um etwaige Regelmäßigkeiten in dem Bau derselben festzustellen.

Die Spektra wurden photographiert mit dem großen Quarzspektrographen nach Schumann. Die erste Sorge bei den Untersuchungen war die, einen Apparat zu konstruieren, der die Möglichkeit bot, die zu beobachtenden Gase möglichst frei von allen Verunreinigungen in die Geißlerröhre einzuführen. Um dieses für Wasserstoff und Sauerstoff zu erreichen, wurden beide Gase durch Elektrolyse aus einer Lösung von P_2O_5 dargestellt und dann in der von Cornu[1]) angegebenen Weise in den Apparat eingelassen, der zur Geißlerröhre führte und ganz aus Glas zusammengeblasen war. Alle Sperrungen an demselben waren durch Barometerventile hergestellt, nur ein einziger mit Wachs-Vaseline-Fett gedichteter Hahn war angebracht, um trockene Luft und die außer H und O zu untersuchenden Gase einlassen zu können, zur Sicherheit konnte auch dieser während der Untersuchungen durch eine Hg-Sperrung von dem übrigen Apparate getrennt werden.[2]) Bemerkt sei noch, daß außer verschiedenen Trockenröhren auch eine Röhre eingefügt war, die eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Bimssteinstückchen enthielt. Das Kaliumbichromat konnte Fett-

1) A. Cornu, Sur le spectre ultra-violet de l'hydrogène. J. de phys. (2) 5. 341—354. 1886.

2) Eine genaue Zeichnung des Apparates findet sich in der Dissertation.

dämpfe, mit denen die Gase etwa noch verunreinigt waren, wegnehmen, besonders aber sollte es die Geißlerröhre von Hg-Dämpfen freihalten, was auch in weitem Maße, wenn auch nicht vollständig, erreicht wurde.

Die Geißlerröhre hatte Aluminiumzylinder als Elektroden (Ames) und war infolgedessen sehr lichtstark. Das Quarzfenster habe ich zuerst mit Wachs-Vaseline-Fett aufgekittet. Da dieses aber bei wärmerer Witterung weich wurde und in die Röhre eindrang, benutzte ich später Siegellack, der um den äußeren Rand der Quarzplatte, nicht aber zwischen Glas und Quarz gebracht wurde. Diese Art der Kittung ergab befriedigende Resultate. Das Licht der Röhre wurde durch einen Quarzkondensor auf den Spalt des Spektrographen konzentriert.

Um Gas- und Vergleichsspektrum auf eine Platte zu photographieren, konnte die an dem Spektrographen angebrachte Vorrichtung zum Heben und Senken der Platte nicht benutzt werden, da dann Verschiebungen der beiden Spektren gegeneinander unvermeidlich gewesen wären. Statt dessen wurde vor dem Spalt eine Blende aus Messingblech mit passenden Ausschnitten an einem besonderen Stativ aufgestellt, die, ohne daß der Spektrograph berührt und erschüttert zu werden brauchte, so verschoben werden konnte, daß auf der Platte Vergleichs- und Gasspektrum etwa 1 mm breit ineinander übergriffen, ein Umstand, der die genaue Ausmessung der Platten wesentlich erleichterte.

Als *Vergleichsspektrum* benutzte ich das Funkenspektrum des Platins nach den Messungen von Exner und Haschek.[1]) Seine Linien sind scharf und hinreichend zahlreich, aber auch nicht zu zahlreich, wie es beim Eisenspektrum für die Dispersion eines Quarzprismas der Fall sein würde.

Die Interpolation der *Wellenlängen* zwischen den Pt-Linien ist ausgeführt nach der Formel von Hartmann:[2])

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{s - s_0},$$

deren Gültigkeit für Quarzprismen durch Eder und Valenta[3]) gezeigt wurde. Die Konstanten λ_0, C und s_0 wurden für Intervalle

1) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen. Wien 1902.

2) J. Hartmann, Über eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spektrum. Publ. Potsd. Obs. **12.** Anhang. 1—26. 1898.

3) J. M. Eder und E. Valenta, Normalspektren einiger Elemente. Denkschr. der math.-naturw. Kl. d. Wien. Akad. **68.** 531—554. 1899.

von höchstens 130 A.E. und für jede Platte neu bestimmt, *s* ist die Ablesung an der Teilmaschine Die später anzuführenden Zahlen sind das Mittel aus je drei bis sieben Messungen.

Die *Genauigkeit* der Messungen läßt sich in folgender Weise beurteilen: Auf jeder benutzten Platte fanden sich einige schon anderweitig bekannte Linien, sei es, daß sie den untersuchten Gasen selbst angehörten, sei es, daß sie von Verunreinigungen herstammten. Solche Verunreinigungen waren Kohle und Quecksilber. Diese Linien wurden mitgemessen und mitberechnet; dadurch konnten Platten, auf denen etwa das Vergleichsspektrum infolge irgend welcher Störung bei der Aufnahme gegen das Gasspektrum verschoben war, sofort erkannt werden; ferner fand sich für die Messungen als weiteste Fehlergrenze 0,20 A.E., als durchschnittlicher Fehler aber 0,08 A.E., je weiter man nach kürzeren Wellenlängen kommt, um so geringer werden bei der größeren Dispersion die Abweichungen.

Von den CO-Banden wurde die Röhre wirksam durch Spülen mit Sauerstoff befreit, von den Luftbanden durch stets wiederholtes Auspumpen und Spülen mit dem zu untersuchenden Gase. Nur sehr schwer konnte die Feuchtigkeit beseitigt werden. Spuren der stärksten Wasserdampfbande bei 3063,1 (Deslandres) blieben fast immer.

II. Die untersuchten Spektra.

1. Wasserstoff und Helium.

Beim *Wasserstoff* erhielt ich den letzten Teil der von Evershed[1]) am weitesten verfolgten Serie nicht mehr aufgelöst, als Fortsetzung derselben aber einen das ganze Ultraviolett bis etwa 2150 A.E. durchziehenden kontinuierlichen Streifen, der von Schumann[2]) noch jenseits 1850 A.E. gefunden wurde und dort sich bald in zahlreiche Linien auflöste. Herr Dr. Hauswaldt in Magdeburg erbot sich in zuvorkommendster Weise, wofür ihm auch hier gedankt sein soll, persönlich mit seinem großen Gitter zu versuchen, ob auch in dem hier untersuchten Gebiete der Streifen noch irgendwie aufgelöst werden könnte. Diese Versuche ergaben indes kein

1) J. Evershed, Wave-length determinations. Phil. Trans. **197.** A. 381 bis 413. 1901.

2) V. Schumann, Über die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen. Wien. Ber. **102.** IIa. 625—693. 1893.



Resultat, da das Licht der Geißlerröhren für große Gitter zu schwach ist.

Das sogenannte erste und zweite Wasserstoffspektrum erhielt ich niemals getrennt, auch dann nicht, wenn zu dem H ein starker Prozentsatz Sauerstoff hinzugefügt war, jedoch war dann das zweite Spektrum sehr geschwächt und bei höheren Drucken im sichtbaren Teile auch wohl ganz unsichtbar, aber auf den Platten war es niemals gänzlich verschwunden.

Beim *Helium* fanden sich zu den von Runge und Paschen[1]) gemessenen Linien noch zwei weitere schwache mit den Wellenlängen 2653,05 und 2644,94 A.E. Sie gehören der von jenen Forschern aufgestellten ersten Hauptserie des Heliumspektrums an, in der ihnen die Ordnungszahlen 13 und 14 zukommen. Im weiteren Ultraviolett ergaben auch verlängerte Expositionen keine Linien mehr, so daß alle Heliumlinien von den Serien aufgenommen werden.

2. Die dritte Gruppe im positiven Bandenspektrum der Luft.

Das Bandenspektrum der Luft am positiven Pol ist von Deslandres[2]) in drei Gruppen geteilt worden, von denen die letzte ganz im Ultraviolett zwischen den Wellenlängen 3000—2150 A.E. liegt. Diese letzte Gruppe findet sich nicht bei reinem Stickstoff, wie Deslandres feststellte und wie ich es stets bestätigt fand. Bei den vorliegenden Untersuchungen handelte es sich besonders darum, zu prüfen, wie weit die Banden dieser dritten Gruppe den Gesetzen folgen, die von Deslandres für Bandenspektra aufgestellt sind,[3]) jedoch ohne von ihm durch Veröffentlichung von Messungen irgendwie belegt zu werden.

Die ganze Gruppe umfaßte auf meinen Platten acht Banden. Deslandres[4]) führt noch eine neunte an bei 2052,7, die sich aber auch bei verlängerter Belichtung auf meinen Aufnahmen nicht zeigte. Die beiden ersten liegen noch zwischen den Banden der zweiten

1) C. Runge und F. Paschen, Über das Spektrum des Heliums. Berl. Ber. 1895. 639—643. 749—763.

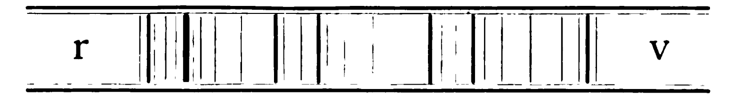
2) H. Deslandres, Spectres de bandes ultraviolets des métalloïdes. Ann. chim. et phys. (6.) **15.** 5—86. 1888.

3) Über diese Gesetze cfr. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. p. 470ff.

4) Siehe Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. II. p. 485ff.



Gruppe, alle sind wesentlich lichtschwächer als diese, und während letztere aus Triplets bestehen — die freilich auf meinen Platten nicht aufgelöst waren — hat die dritte Gruppe einfache Linien. Der Kopf dieser Banden liegt nach der weniger brechbaren Seite, sie heben an mit zwei weitgetrennten Linien, von denen die zweite etwas kräftiger ist als die erste. Bei der sechsten Bande konnte ich zwischen diesen schon einige schwächere Linien wahrnehmen. Es folgt eine Reihe nach kürzeren Wellenlängen sich mehr und mehr voneinander entfernender Linien, bald dann ein zweites Maximum, bedeutend kräftiger als der Kopf, und dann wieder eine ähnliche Linienreihe wie vorhin. Damit ist das Ende der Bande indes nicht erreicht, es findet sich vielmehr in allen mit Ausnahme der achten der eben beschriebene Bau noch zweimal wiederholt. Diese Wiederholungen sind aber in den letzten Banden recht lichtschwach. Merkwürdig ist dann aber, daß die Banden zum Schluß nicht allmählich abklingen; vielmehr werden die Linien hier wieder dichter, und den Schluß bilden zwei Kanten, die dem Beginn der Bande sehr ähnlich sind, nur daß die ihnen zugehörigen Linien in umgekehrter Richtung liegen. Dadurch bilden diese Banden eine Bestätigung für die Ansichten Thieles, der annimmt, daß dem Kopf der Bande auch ein ähnlich gebauter Schweif entspricht. Folgende Zeichnung möge das Gesagte erläutern.



Mit der mir zur Verfügung stehenden Dispersion erhielt ich die Banden nicht vollständig aufgelöst, besonders war es nicht möglich, die dritte und vierte Kante mit Sicherheit festzustellen, da sich diese nicht kräftig genug von den zahlreichen sie umgebenden Linien abhoben und in den ersten Banden überhaupt nicht aufgelöst waren. Wie weit die Auflösung reichte, sieht man am besten an den anzuführenden Messungen. Am schärfsten und am besten aufgelöst kam immer die sechste Bande, die von Deslandres als die charakteristische der Gruppe bezeichnet wird. Jedoch reicht das Gefundene aus, um die Gültigkeit der Formeln Deslandres einigermaßen prüfen zu können.

Zur Erzeugung des Spektrums bediente ich mich fast stets eines kleinen Induktoriums, dessen Primärstrom von drei Akkumulatoren geliefert wurde; Belichtung von einer Minute brachte die Gruppe

bis zur siebenten Bande, die längste Expositionsdauer betrug zwanzig Minuten. Als Verunreinigung zeigte sich immer die Hg-Linie 2536,66. Bemerkt sei noch, daß die Geißlerröhre, wenn sie Luft enthielt, nach Unterbrechung des Stromes immer etwa 20 Sek. lang schwach nachleuchtete.

Es sollen nunmehr die Messungen folgen. Die beiden Linien des Kopfes und das zweite Maximum der Banden sind mit einem Sternchen versehen.

1) 3009,55*	2702,81	2592,64	2562,43	2518,21
7,64*	1,69	2,24	1,62	7,24
	0,57	1,82	1,13	6,02
2) 2859,80*	2699,52	1,36	0,12	3.94
8,23*	8,46	0,81	2559,31	2,40
49,95*	7,08	0,27	8,41	0,80
8,76	5,74	2589,71	7,73	2509,24
8.08	4,53	9.07	7,32	7,54
7,43	2,81	8,22	6,94	5,45
6,81	1,37	7,59*	6.38	4,16
6,24	0,07	6,74	5,95	3,08
5,78	88,50	5,92	5,57	1,50
5,20	6.90	5,14	5,07	0,10
4,46	5,01	4,20	4,54	2498.96
3,66	3,44	3,23	3,92	7,61
2,95	2,25	2,25	3,33	6,97
2.04	1,27	1,05	2,68	6,41
0,99	0,04	0,00	2,13	5,86
39,90	78,82	2579,26	1,28	5,38
8,73	1,15	8,78	0,49	4,93
7,65	0,24	8,41	0,00	4,01
6,25	69,10	7,98	2548,95	3,43
5,17	8,18	7,52	8,07	2,83
3,75	7,17	7,13	7,01	1,73
2,36	6,17	6,36	6,10	1,06
29,08	5,07	5,65	5,21	0,63
7,46	3,88	5,04	4.04	0,30
	3,07	4,42	2,78	2489.94
3) 2722,43*	2,01	3,73	1,53	8,27
21,12*	1,08	2,77	0,35	
18,17	0,22	2.34	2539.11	5) 2478,90*
7,57	59,00	1,78	7,83	7,59*
6.93	7,95	1,09	5,16	7,21
6,28	6,80	0,55	3,73	7,03
5.53	5,65	0,03	2,05	6,72
4,72	4,32	2569,55	1,71	6,49
3,63*	3,08	8,74	0,78	6,27
2,19	2,55	7,95	0,24	5,95
1,73		7,42	2529,50	5,60
1,01	4) 2595,80*	6,59	8,91	5,26
09,09	4,47*	6,00	7.21	4,96
9,00	3,94	4,78	5,76	4.66
7,81	3,72	4,53	4,00	4,31
6,66	3,48	4,07	2,27	3,85
5,56	3,24	3.84	0,75	3,49
4.37	2,96	3,22	2519,25	2,97

2472,38	2430,54	6) 2370,38*	2343,03	2251,33
1,75	2429,63	0,00	2,71	1,04
1,41*	8,82	2369,79	2,44	0,59
1,06	8,43	9,56	0,27	0,25
0,79	7,93	9,34	2338,96	2249,68
0,41	7,70	9,09*	7,63	9,34
0,09	7,04	8,70	6,21	8,87
2469,71	6,69	8,49	4,83	8,51
9,23	5,87	8,27	4,24	7,99
8,60	5,20	8,04	3,65	7,44
8,22	4,78	7,71	3,22	7,00
7,66	3,96	7,39	2,22	6,42
7,21	3,07	7,05	1,70	5,98
6,76	1,84	6,66	0,79	5,54
6,26	1,12	6,26	0,13	5,00
5,63	2419,80	5,79	2329,22	4,19
4,80	8,18	5,31	8,51	3,85
4,25	7,15	4,82	7,73	2,86
3,37	5,68	4,28	7,06	1,67
2,65	3,66	3,58*	6,26	0,56
1,76	3,07	3,11	5,85	2239,95
0,85	1,43	2,44	5,27	
0,12	0,88	2,02	4,51	8) 2154,80*
2459,02	2409,22	1,72	3,73	3,62*
8,08	8,24	1,36		2,26
7,05	7,00	0,00	7) 2269,57*	1,82
5,90	5,83	0,60	8,31*	1,48
5,00	5,40	0,27	5,33	1,10
4,53	3,83	2359,77	4,99	0,77
3,87	2,48	9,39	4,59	0,42
3,26	0,92	8,82	4,12	0,02
2,62	0,52	8,29	3,60	2149,56
1,82	2399,72	7,73	3,14*	9,17*
1,32	9,16	7,03	2,87	8,73
0,98	8,44	6,47	2,66	8,17
0,43	7,35	6,22	2,00	7,67
0,02	6,13	5,84	1,75	7,20
2449,67	4,95	5,13	1,37	6,61
8,96	4,24	4,83	1,09	6,07
8,17	3,08	4,32	0,76	5,36
7,57	2,30	3,51	0,50	4,89
6,40	1,39	2,74	0,19	4,45
6,05	0,87	2,31	2259,85	4,00
5,05	0,33	1,92	9,49	3,52
4,53	2389,40	1,24	9,07	3,09
3,56	8,65	1,06	8,88	2,56
3,15	7,62	0,43	8,43	1,95
1,85	6,94	0,10	8,09	1,39
0,33	6,24	2349,11	7,67	0,79
2439,62	5,55	8,07	6,92	0,16
8,72	4,84	7,89	6,16	2139,47
7,86	4,29	7,02	5,79	8,75
7,01	3,80	6,75	5,20	8,08
6,23	2,89	2346,08	4,44	7,31
5,75	2,12	5,93	4,18	6,55
5,34	1,14	5,63	3,69	5,80
3,65	0,39	5,00	3,44	4,93
2,82	2379,78	4,48	2,71	4,07
2,31	9,13	4,28	2,32	
1,99	8,25	3,85	1,90	
1,45	7,57	3,40	1,57	

Es bleibt nun zu erörtern, wie weit diese Banden den Gesetzen **Deslandres** gehorchen. Diese Gesetze beziehen sich zum Teil auf die Kanten der Banden, zum Teil auf die Linien, in die die Banden sich auflösen. Die Kanten einer Gruppe sollen sich zu Serien zusammenfassen lassen, deren jede durch die Formel

$$n = Bm^2 + C$$

wiedergegeben wird, wo n die Schwingungszahl, B und C Konstanten und m die Ordnungszahl der Kante, also ganze aufeinanderfolgende Zahlen bedeutet. Die verschiedenen Serien sollen wieder dadurch zusammenhängen, daß sie identisch sind, nur gegeneinander verschoben, so daß man also die zweite, dritte .... Serie erhalten müßte, indem man C einen größeren oder kleineren Wert gibt. Analog lauten die Gesetze für die Linien der einzelnen Bande.

Für die Kanten der dritten Gruppe im positiven Spektrum der Luft scheinen sich diese Gesetze, so weit ich sie innerhalb der Genauigkeit prismatischer Messungen prüfen konnte, zu bestätigen. Es ließen sich die ersten Linien der ersten bis siebenten Bande zu einer Serie zusammenfassen. Folgende Tabelle gibt in der ersten Spalte die Wellenlängen, in der zweiten die Schwingungszahlen $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, in der dritten und vierten die erste und zweite Differenz der Schwingungszahlen.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	1. Diff.	2. Diff.
2269,57	4406,122	187,387	
2370,38	4218,735	184,689	2,698
2478,90	4034,046	181,669	3,020
2595,80	3852,377	179,188	2,481
2722,43	3673,189	176,440	2,748
2859,80	3496,749	173,993	2,447
3009,55	3322,756		

Die zweiten Differenzen sollten der Formel entsprechend einander gleich und zwar gleich $2B$ sein. Sie werden aber gewonnen aus den Ziffern der Schwingungszahlen, die infolge der Messungsfehler unsicher sind, und daher kann auch das Mittel aus ihnen nur einen angenäherten Wert für B ergeben. Dieser ist $B = 1{,}3394$. Für zwei aufeinander folgende Linien gelten nun die Gleichungen:

$$n_m = Bm^2 + C$$
$$n_{m+1} = Bm^2 + 2Bm + B + C$$

daher: $n_{m+1} - n_m = 2Bm + B$



Nimmt man für B jenen angenäherten Wert, dann läßt sich aus dieser Gleichung zunächst für irgend eine Linie die Ordnungszahl m bestimmen. Es fand sich, daß der ersten Kante die Ordnungszahl 64 zukommt. Nun ist es möglich, B und C der Formel näher zu bestimmen aus je zwei aufeinander folgenden Linien durch die Gleichung:

$$B = \frac{n_{m+1} - n_m}{2m + 1},$$

$$C = n_m - B m^2.$$

So wurde aus den Beobachtungen eine Reihe von Werten für B und C bestimmt, wie man sieht, also aus den sicherern Ziffern der ersten Differenzen. Der Mittelwert ergab dann die Formel:

$$n = 1{,}34774\, m^2 + 2196{,}366.$$

Gibt man hier m die Werte von 64—70 und setzt man die so berechneten Schwingungszahlen wieder in Wellenlängen um, dann ergeben sich die Zahlen der ersten Spalte in folgender Tabelle. In der zweiten Spalte finden sich die beobachteten Werte, in der dritten die Differenzen berechnet — beobachtet.

λ Berechnet	λ Beobachtet	Ber. — Beob.
3009,56	3009.55	+ 0,01
2859,94	2859,80	+ 0,14
2722,50	2722,43	+ 0,07
2595,86	2595,80	+ 0,06
2478,81	2478,90	− 0,09
2370,35	2370,38	− 0,03
2269,59	2269,57	+ 0,02

Die Übereinstimmung ist also wohl befriedigend. Weiter war nun zu prüfen, ob die übrigen Kanten ähnliche Serien bilden und ob diese mit der ersten Serie identisch sind. Auch das fand sich bestätigt. Es lag nahe, zunächst zu prüfen, ob die zweite starke Linie der Banden sich dem Gesetze füge. Aus den Differenzen zwischen den Schwingungszahlen dieser Linien gegen die ersten der Banden nahm ich das Mittel, das sich zu 2,137 ergab, und addierte dieses zu den berechneten Werten der ersten Serie. In derselben Weise wie oben ergab sich das Resultat der auf Seite 274 folgenden Tafel.

Es finden sich zwei größere Abweichungen. Jedoch ist zu bedenken, daß die genaue Messung dieser Linie dadurch erschwert war, daß unmittelbar auf sie in den meisten Banden keine Auf-



lösung folgte, die Linie also gegen das unmittelbar folgende Gebiet nicht genau abgegrenzt war.

λ Berechnet	λ Beobachtet	Ber. — Beob.
3007,62	3007,64	− 0,02
2858,19	2858,23	− 0,03
2720,92	2721,12	− 0.20
2594,42	2594,47	− 0,05
2477,50	2477,59	− 0,05
2369,14	2369,09	+ 0,05
2268,49	2268,31	+ 0,18

Es war zu vermuten, daß eine weitere Serie von den Linien gebildet würde, die als erstes Maximum innerhalb der verschiedenen Banden bezeichnet sind. Die Differenz der Schwingungszahlen mit dem Kopf der Banden ergab das Mittel 12,200. In derselben Weise wie vorhin berechnete sich hier folgendes:

Berechnet	Beobachtet	Ber. — Beob.
2849,99	2849,95	+ 0,04
2713,49	2713,63	− 0,14
2587,66	2587,59	+ 0,07
2471,34	2471,41	− 0,07
2363,51	2363,58	− 0,07
2263,32	2263,14	+ 0,18

Also auch hier eine hinreichende Übereinstimmung. Die Kanten noch weiter zu prüfen, war leider nicht mehr möglich. Wie schon gesagt, konnte ich in den ersten Banden wegen zu geringer Auflösung, in den letzten aber wegen der Schwäche der Linien die Kanten nicht mehr mit Sicherheit aussondern.

Eine merkwürdige Ausnahme bildet noch der Kopf der achten Bande. Er paßt nicht in die erste Serie, liegt vielmehr ca. 20 A.E. zu weit nach der brechbareren Seite. So weit sich aber die Lage der vierten Serie in den anderen Banden vermuten läßt, würde er in diese hineingepaßt haben. Der achten Bande fehlt demnach der erste Teil, den die andern Banden besitzen.

Die von Deslandres für die Serie innerhalb der Banden aufgestellten analogen Gesetze habe ich an der sechsten Bande geprüft, da diese am besten aufgelöst und die Messungen in ihr am sichersten waren. Hier müßten die Linien, die zwischen dem Kopf und dem ersten Maximum liegen, eine Serie bilden, und schon die Wellenlängen lassen vermuten, daß es in Wirklichkeit der Fall ist.

In derselben Weise wie oben (Seite 273) fand ich für die letzte Linie 2364,28 $m = 18$. Aus Kombinationen innerhalb der Linien 18—10 berechnete ich dann nach der Relation

$$B = \frac{n_m - n_{m-x}}{2\,m_x - x^2}$$

genauere Werte für B und C. Es ergab sich die Formel:

$$n = 0{,}0273324\, m^2 + 4220{,}753.$$

Die folgende Tabelle gibt wie früher die berechneten Werte in Wellenlängen.

m	Berechnet	Beobachtet	Ber. — Beob.	m	Berechnet	Beobachtet	Ber. — Beob.
0	2369,26			10	2367,71	2367,71	0,00
1	9,23			11	7,39	7,39	0,00
2	9,18			12	7,04	7,05	— 0,01
3	9,11	2369,09	+ 0,02	13	6,66	6,66	0,00
4	9,00			14	6,24	6,26	— 0,02
5	8,86			15	5,80	5,79	+ 0,01
6	8,69	8,70	— 0,01	16	5,32	5,31	+ 0,01
7	8,49	8,49	0,00	17	4,82	4,82	0,00
8	8,26	8,27	— 0,01	18	4,28	4,28	0,00
9	8,00	8,04	— 0,04				

Bemerkenswert ist, daß auch für die Linien 9—3, die zur Berechnung von B und C nicht benutzt sind, sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung ergibt. Den für 5, 4, 2, 1, 0 berechneten Werten entsprechen keine beobachteten Linien, besonders die letzten wären mit meinen Mitteln ja unzulänglich gewesen. Die Linie mit der Ordnungszahl 3 ist die zweite starke Anfangslinie der Bande. Es lagen auch zwischen der ersten und zweiten starken Linie noch schwächere, diese fügen sich indes nicht in die Serie, ebensowenig tut es die erste starke, und zwar auch dann nicht, wenn man etwa annimmt, daß der Koeffizient B, nachdem $m = 0$ geworden, sein Vorzeichen wechsle und also nach Rot hin sich noch wieder Linien fänden für $m = 1, 2 \ldots$

Für gewöhnlich sollen nun nach Deslandres von einer Kante nicht eine, sondern mehrere Serien ausgehen, die sich dann ähnlich verhalten, wie es oben für die Kantenserien gefunden ist. Im vorliegenden Falle ist nur eine Serie gefunden. Deslandres (a. a. O.) gibt an, daß bei starker auflösender Kraft alle Linien unserer Banden doppelt werden. Doch müssen auch dann die Komponenten sehr nahe liegen, und es ist wohl kaum anders möglich, als daß auch dann die Linien Serien bilden und dann auch identische Serien.

Während sich so der erste Teil der Bande als gesetzmäßig gebaut ergab, bestätigte sich ein gleiches für ihren weiteren Verlauf nicht. Die Linien, die sich an das zweite Maximum anschlossen, ließen sich durchaus nicht zu einer Serie vereinigen, wie es schon die Wellenlängen erkennen lassen. Die Linien hatten auch nicht alle gleichen Charakter. Die ersten waren stark und unscharf, später wechselten mit solchen feine Linien ab, deren erste 2360,60 ist. Aber auch die starken und die schwachen Linien für sich ließen sich nicht zu Serien zusammenfassen. Möglicherweise beginnt hier die weitere Auflösung der Linien in Paare, so daß dadurch ein sicheres Urteil unmöglich gemacht ist.

Betrachtet man ebenso die anderen Banden, so ist aus den Wellenlängen zu folgern, daß für alle wohl dieselben Verhältnisse zutreffen.

3. Das Linienspektrum des reinen Stickstoffs.

Der Luft kommt außer dem Bandenspektrum auch ein Linienspektrum zu, welches z. B. entsteht, wenn Funken zwischen Metallelektroden in Luft überschlagen, und welches oft Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Es enthält die Linien des Stickstoffs und des Sauerstoffs, und erst Neovius[1]) trennte die Linien beider Gase, indem er den Funken in einer Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen erzeugte. Er verfolgte das Stickstoffspektrum bis 3729, das Sauerstoffspektrum bis 3684. In ähnlicher Weise haben in neuerer Zeit Exner und Haschek mit dem Gitter die Spektra von O und N getrennt untersucht. Im Geißlerrohr wurde das Spektrum des reinen Stickstoffs beobachtet von Deslandres (a. a. O.), der einige ultraviolette Linien bis 3007 hinzufügte. Hier sollen weitere Beobachtungen zunächst über Stickstoff beschrieben werden.

Die Röhre wurde beschickt mit chemischem Stickstoff, der zu anderen Zwecken im Institute von Herr Markowski[2]) aus einer Lösung von Chlorammonium, Kaliumbichromat und Kaliumnitrit dargestellt war. Er war frei von Sauerstoff, das zeigte sich darin, daß von der dritten Gruppe des Bandenspektrums der Luft, zu

1) O. Neovius, Om skiljandet af kväfvets och syrets linier i luftens emissionsspectrum. Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Afd. I Nr. 8. 1891, daselbst eine ausführliche Besprechung der älteren Untersuchungen.

2) H. Markowski, Diss. Halle 1903; daselbst ist die Darstellung des N näher beschrieben.



deren Entstehen Sauerstoff nötig ist, auch bei schwachen Entladungen nichts auf der Platte erschien. Die Vorgänge in der mit N gefüllten Geißlerröhre waren die folgenden:

Wurden bei einem Druck von ungefähr 20 mm die Entladungen eines kleineren oder auch eines größeren Induktoriums für 8 cm Schlagweite ohne Flasche hindurchgeschickt, dann zeigte sich im Sichtbaren das Bandenspektrum des positiven Pols, wie es auch die Luft zeigt, vielleicht etwas heller und schärfer, die ganze Röhre leuchtete dabei rötlich. Um das Linienspektrum zu erhalten, wurden der Röhre zwei Leydener Flaschen parallel und außerdem eine Funkenstrecke mit ihr in Serie geschaltet. Die Zuschaltung von Leydener Flaschen allein, auch wenn deren vier oder sechs genommen wurden, bewirkte weder bei Luft noch bei reinem Stickstoff die Umwandlung des einen Spektrums in das andere, sondern nur eine Schwächung des Bandenspektrums. Gingen nun die so verstärkten Entladungen durch Stickstoff von 25 mm Druck, dann zog sich von der einen Elektrode zur anderen ein intensiv leuchtender gelber Faden, der besonders an der Kathode keine feste Ansatzstelle hatte, sondern unruhig hin und her wanderte. Er zeigte das Linienspektrum, die Linien waren verbreitert und unscharf, das Bandenspektrum war nicht völlig verschwunden. Wurde weiter evakuiert, dann wurde der Faden ruhiger, er füllte die Kapillare besser aus, behielt aber seine gelbe Farbe. Bei etwa 10—5 mm Druck war er in den weiten Teilen umgeben von einem braungelben Lichtnebel, der verhältnismäßig stark leuchtete und ein völlig neues Bandenspektrum zeigte. Stark[1]) erwähnt diese Erscheinung, meint aber, das Spektrum scheine mit dem gewöhnlichen Stickstoffspektrum übereinzustimmen. Wohl war auch dieses schwach zu sehen, aber hell und deutlich waren ganz andere Banden darüber gelagert, im Orange, Gelb und im Grün, davon waren die erste und letzte am deutlichsten. Nur die letzte hatte nach Rot hin einen scharf begrenzten Anfang, während bei den anderen dem Maximum noch ein schwächerer Teil voraufging. Mit dem kleinen Spektralapparat, dessen Skala vorgängig zu den Wellenlängen in Beziehung gesetzt war, ergab sich ungefähr folgende Lage der Banden:

1. 626,8—622,3 $\mu\mu$, das Maximum etwa in der Mitte;
2. 579,3—571,7 $\mu\mu$, das Maximum 579,0;
3. 539,4—535,1 $\mu\mu$, das Maximum 539,4.

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. 1902. cfr. p. 468.

Diese Bestimmung kann selbstverständlich nur eine gewisse Annäherung bedeuten. Wurde der Strom unterbrochen, dann schien dieser Lichtnebel etwas langsamer zu erlöschen, als der helle zentrale Lichtfaden, ein eigentliches Nachleuchten, wie es die Röhre zeigte, wenn sie mit Luft gefüllt war, erschien jedoch nicht. Stark (a. a. O.) meint, damit diese Erscheinung entstünde, sei die Gegenwart von O nötig, nach dem oben Bemerkten konnte ich indes Sauerstoff in meiner Röhre auch aus dem letzten Teile des Bandenspektrums, wo sonst geringe Spuren desselben bemerkbar wurden, nicht finden. Außerdem trat sie weniger stark auf, wenn die Röhre Luft, statt des reinen Stickstoffs enthielt.

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
3437.30	5	2643,62	1	2461,40	3
08.29	2	2591,07	3	45,48	1
3207,41	1	74,93	1	44.25	1
00,86	1	53.63	1	43.00	1
3023,62	2	51,14	1	35,27	1
06,99	3	41,85	1	24,14	1
2897,61	1	34,84	1	2390,94	1
91,30	1	30,15	1	88,31	1
85,49	3	28,61	1	21,84	1
79,82	2	24,47	1	20,01	1
78,00	2	22,33	3	17,19	3
66,31	1	21,03	2	16,63	2
23,66	2	20,31	1	2293,48	1
2799,12	2	16,13	2	91,99	1
62,01	1	06,91	1	87.89	1
34.78	1	04,43	1	87,11	1
14,00	1	00,79	1	86,74	1
10,05	4	2496,96	2	83,81	1
05,57	1	94,00	1	48,86	1
2675.44	1	90,34	1	47,96	1
73.38	1	88.74	1	38,96	1
71,47	1	88,18	1	30,04	1
55,19	1	81,34	1		

Bei weiterer Erniedrigung des Druckes verschwand das bräunliche Licht, die weiten Teile der Röhre leuchteten rötlich und zeigten das positive Bandenspektrum, die Kapillare leuchtete *hellblau* und zeigte bei 1—2 mm Druck nur das Linienspektrum, das jetzt auch völlig scharf war. Bei diesem Druck wurden die Aufnahmen gemacht, sie dauerten 10—25 Minuten. Auf den Platten erschien die zweite Gruppe des Bandenspektrums, das aus dem weiten, dem Spalt zugekehrten Teile der Röhre herrührte, von der dritten Gruppe dagegen auch bei den längsten Aufnahmen nichts, ferner die Kohlelinien, die aber nicht sehr stark waren, um so kräftiger dagegen

eine größere Anzahl Quecksilberlinien, wogegen ich bei allen anderen Füllungen der Röhre nur die Linie 2536,66 bekommen hatte. Die geringe Menge des anwesenden Quecksilberdampfes wurde also durch den Stickstoff recht energisch zum Mitleuchten angeregt. Weiter kamen die auf der vorhergehenden Seite angegebenen Stickstofflinien. Meine Messungen setzen dort ein, wo Exner und Haschek aufhören. Die Linien 3437,30 (37,43), 3408,29 (08,39) und 2522,33 (22,30) finden sich auch in deren Tabellen mit den hier eingeklammerten Werten, die zweite und dritte davon bei O. Ich habe diese Linien nur bei Stickstoff erhalten, die letzte besonders ist eine charakteristische stärkere Stickstofflinie im brechbareren Ultraviolett, während bei Sauerstoff sich an dieser Stelle niemals eine Linie fand. Keine der Linien ist im Geißlerrohr besonders unscharf. Die Intensität ist immer in Abstufungen von 1—6 geschätzt, so daß 6 die stärkste bedeuten würde.

Die Spektra des Sauerstoffs.

Die verschiedenen Spektra, die dem Sauerstoff eignen, sind zuerst eingehend untersucht und geschieden worden durch Schuster.[1]) Er fand vier verschiedene Spektra:

1. Ein kontinuierliches; es entsteht, wenn schwache Entladungen durch Sauerstoff bei hohem Druck gehen.

2. Das elementare Linienspektrum; dieses entsteht, wenn bei Atmosphärendruck starke Funken durch Sauerstoff hindurchgehen. Diese Linien finden sich also auch im Linienspektrum der Luft wieder. In Vakuumröhren entstehen sie, wenn man kondensierte Entladungen hindurchleitet und zugleich in den Entladungskreis noch eine Funkenstrecke einschaltet.

3. Das Compoundspektrum; es entsteht, wenn nicht kondensierte Entladungen durch eine Geißlerröhre gehen.

4. Das Bandenspektrum des negativen Pols; es entsteht gleichzeitig mit dem Compoundspektrum und ist besonders bei niedrigen Drucken gut ausgebildet. Schuster gibt die Lage von vier Banden an, bemerkt aber, daß nach Rot hin noch eine Bande sei, die er wegen ihrer Lichtschwäche nicht messen konnte. Nach meinen Beobachtungen mit dem Spektralapparat von Steinheil liegt diese Bande zwischen 641,2 und 635,7 $\mu\mu$. Ein Abklingen der negativen

1) A. Schuster, On the spectra of metalloids. — Spectrum of oxygen. Phil. Trans. **170**. I. 37—54. 1879.

Banden nach der einen oder anderen Seite findet nicht statt, sie erscheinen vielmehr als Linienhaufen fast gleichmäßiger Intensität.

Das dritte Spektrum nennt Schuster Compoundspektrum, weil bei seinem Entstehen die emittierenden Gasteilchen in einem komplizierteren Zustande sein sollen. Piazzi Smyth[1]) findet einige neue Linien, vor allem aber zerlegt er die meisten der sichtbaren Linien in enge Triplets und findet wegen dieser Zusammensetzung der Linien den Namen Compoundspektrum besonders angemessen. Deslandres (a. a. O.) fügt, ebenso wie zu dem elementaren Spektrum, einige ultraviolette Linien hinzu. Runge und Paschen[2]) messen es mit dem Gitter und zeigen, daß sich im Compoundspektrum vier Linienserien vorfinden, die aber längst nicht alle Linien aufnehmen, besonders nicht die brechbareren, z. B. nicht die charakteristische Linie 2883,95.

Das elementare Spektrum wurde zugleich mit dem Linienspektrum der Luft gemessen. Die schon angeführte Arbeit von Neovius bringt die Sauerstoff- und Stickstofflinien getrennt. Neovius weist noch darauf hin, daß die Werte, die Schuster in Geißlerschen Röhren erhielt, gut mit den seinigen übereinstimmen. Eisig[3]) verfolgt das Spektrum mit dem Gitter etwas weiter ins Ultraviolett. (Die bei Eisig angeführten Linien bei 2512 und 2478 gehören indes der Kohle an und nicht dem Sauerstoff.) Ebenso geben Exner und Haschek Messungen über dieses Spektrum. Mit dem Quarzspektrographen konnte ich noch eine große Anzahl neuer Linien im Ultraviolett feststellen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde Sauerstoff bei Drucken von 125 mm abwärts beobachtet. Leitete ich bei diesem Drucke nicht kondensierte Entladungen auch nur des kleinen Induktoriums durch die Röhre, dann zog sich ein heller gelber Lichtfaden durch diese, der auf kontinuierlichem Grunde das zusammengesetzte und das elementare Spektrum zeigte, alle Linien, besonders die des Compoundspektrums waren dabei sehr verbreitert. Es wurde weiter evakuiert, der gelbe Faden wurde bald schwächer, bei etwa 70 mm war er gänzlich verschwunden, das Licht war sehr schwach,

1) C. Piazzi Smyth, On the constitution of the lines forming the lowtemperature spectrum of oxygen. Edinb. Phil. Trans. **30.** 419—425. 1882; Micrometrical measurements of gaseous spectra. Ib. **32.** 415—460. 1884.

2) C. Runge und F. Paschen, Über die Serienspektra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wied. Ann. **61.** 641—686. 1897.

3) M. Eisig, Das Linienspektrum des Sauerstoffs. Wied. Ann. **51.** 747 bis 760 1894.

das Spektrum erschien kontinuierlich von rot bis grün, am kräftigsten war es noch im Grün. Bei 45 mm erschien in den weiten Teilen der Röhre, besonders wenn noch Spurzn von N vorhanden waren, ein grüngelblicher Nebel, der ebenfalls das kontinuierliche Spektrum zeigte. Allmählich hoben sich dann aus dem kontinuierlichen Hintergrunde die stärksten Linien des Compoundspektrums heraus, an der Kathode bildete sich ein weißer Ring, der den Rand des Aluminiumzylinders eben umgab. Dieser zeigte, mit einem kleinen Taschenspektroskop à vision directe betrachtet, das negative Spektrum, aber immer auch einige Linien des elementaren Spektrums. Nach weiterer Verminderung des Druckes gewann dieses weiße Glimmlicht an Ausdehnung, bis es schließlich die ganze Elektrode einhüllte. Das Leuchten der Röhre wurde nur langsam etwas kräftiger, bald zeigten sich die negativen Banden auch in der Kapillare und bei einigen Millimetern in der ganzen Röhre. Schuster sagt, daß der weite Teil an der Anode in seinen Röhren immer frei geblieben sei von den negativen Banden. Bei Drucken von 5—4 mm abwärts habe ich das in meiner Röhre niemals gefunden, es zeigte sich dann nämlich das weiße Glimmlicht an beiden Elektroden, so daß also wohl der Öffnungs- und der Schließungsstrom beide die Röhre durchsetzten. Bei ca. 3 mm Druck leuchteten die weiten Teile rötlich, es zeigte sich sehr enge Schichtung. Am hellsten, aber immer noch recht schwach, leuchtete die Röhre bei 1 mm und weniger Druck. Die Kapillare erschien dann blaßrötlich, die weiten Teile mehr nach Gelb. Nicht kondensierte Entladungen gaben immer das Compoundspektrum und das negative Bandenspektrum.

Um das elementare Spektrum zu erhalten, schaltete ich der Röhre eine Flasche parallel und Röhre und Funkenstrecke hintereinander. Bei Drucken von 5 mm aufwärts durchzog die Röhre wieder jener hellgelbe Faden, der bei ca. 100 mm auch mit einfachen Entladungen erhalten wurde. Ebenso war das Spektrum dasselbe. Der Druck wurde erniedrigt, das Compoundspektrum verschwand immer mehr und mehr, um den gelben Lichtfaden legte sich ein blauer Schimmer, bei 2—3 mm gewann diese blaue Farbe die Überhand. Bei 1 mm war schließlich das Compoundspektrum in der Kapilare vollständig verschwunden und nur noch Spuren desselben in den weiten Teilen sichtbar. Diese leuchteten dabei hellgelb und zeigten von dem negativen Spektrum besonders die grüne und blaue Bande deutlich. Die Kapillare hatte ihre Farbe gänzlich geändert, sie leuchtete in einem tiefen, satten Blau, eine Erscheinung, die ich

weder bei Schuster noch sonst irgendwo erwähnt finde, die freilich auch erst bei diesen niedrigen Drucken rein auftrat, sofern nicht etwa noch H_α zu stark mit erschien. Dieser Farbe entspricht die Zusammensetzung des sichtbaren Spektrums, in welchem gelbe und rote Linien ganz fehlen und die dunkelblauen bedeutend überwiegen. Im übrigen deckte sich das hier beobachtete sichtbare Spektrum ganz mit dem von Schuster beschriebenen.

Bekanntlich wird die Beobachtung des zusammengesetzten Sauerstoffspektrums besonders erschwert durch das Auftreten der Kohleoxydbanden. Namentlich in der brechbarsten Hälfte des Ultraviolett waren die Aufnahmen durch die vierte Gruppe der Kohleoxydbanden aufs äußerste behindert. Diese erschienen vielfach, wenn auch im sichtbaren Spektrum keine Andeutungen der bekannten Banden mehr vorhanden waren. Von den in untenstehender Tabelle angeführten Linien des Compoundspektrums wurden dann die schwächeren durch die CO-Banden verdeckt, und nur tagelanges Spülen der Röhre mit reinem Sauerstoff ergab befriedigende Aufnahmen. Diese Linien erhielt ich übrigens nebst den Wasserdampfbanden auch bei einer Aufnahme des Wasserstoffspektrums, als dem Wasserstoff O zugesetzt war. Ferner erhielt ich sie, und zwar sehr kräftig, bei Aufnahmen von nicht sorgfältig gereinigtem Helium, das auch im Sichtbaren Spuren des Sauerstoffs zeigte. Gut gereinigtes Helium gab sie nicht. Als ich zu diesem jedoch eine geringe Menge Sauerstoff hinzufügte, traten sie wieder auf.

Auf den Platten mit dem elementaren Spektrum waren die CO-Banden verschwunden, dafür enthielten sie die Linien der Kohle sehr kräftig, diese schadeten nicht und konnten dazu dienen, die Genauigkeit der Messungen zu beurteilen. Belichtet wurden die Platten 10—30 Minuten.

Die neuen Linien des Stickstoffs und Sauerstoffs waren auch im Linienspektrum der Luft zu erwarten. In die Röhre wurde Luft bis 2 mm Druck eingelassen, Flasche und Funkenstrecke brachten auch ein Linienspektrum mit den stärkeren Stickstoff- und Sauerstofflinien. Aber wie beim reinen Stickstoff schon die zweite Bandengruppe aus dem weiten Ende der Röhre mit erschien, so kam bei Luft noch die dritte, oben untersuchte Gruppe dazu und verdeckte die schwächeren Linien vollständig.

Von den Linien des Compoundspektrums, die unten angefhürt werden, waren bis jetzt bekannt 2883,93 durch Deslandres und Runge und Paschen, die sie zu 2883,95 angeben. Für das hier

gemessene Gebiet des elementaren Spektrums finden sich bei Exner und Haschek folgende Linien (einige davon auch bei Eisig):

Exner und Haschek	Beobachtet	Differenz
2522,30		
2478,70		
2445,55	2445,54	+ 0,01
2433,63	2433,60	+ 0,03
2418,70	2418,59	+ 0,11
2318,71		

Die erste ist, wie schon gezeigt, eine Stickstofflinie, die zweite gehört der Kohle an, für die letzte Linie habe ich auf keiner Platte etwas entsprechendes gefunden.

a) Compoundspektrum.

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2897,42	2*u*	2708,18	1	2446,05	3
95,37	3	2672,89	1	19,64	3
83,93	4	39,00	2	2352,61	2
81,85	2*u*	07,51	2	25,34	3
58,81	1	2577,93	2	2299,93	3
2786,17	1	50,64	1	14,62	2
53,47	1	04,67	2	2189,99	2
23,57	1	74,45	2	37,6	1
				2112,4	1

b) Elementares Spektrum.

λ	Intensität	λ	Intensität	λ	Intensität
2992,75	2	2530,23	2	2383,69	1
83,66	4	26,84	2	82,33	1
59,68	2	23,07	1	75,72	2
43,98	1	17,89	1	65,15	2
2878,88	2	2496,45	1	39,35	1
16,46	1	2455,00	2	28,05	1
09,10	1	45,54	4	26,09	1
2783,06	1	44,23	3	24,91	1
33,18	4	41,64	1	22,21	1
18,90	1	38,87	1	19,72	2
15,24	2	36,05	2	16,82	1
2686,09	2	33,60	3	2316,21	1
74,67	1	25,55	2	13,16	1
05,34	1	18,59	3	02,90	1
03,23	1	15,10	1	00,43	2
2598,01	1	11,60	1	2293,41	2
80,58	1	07,46	2	90,89	1
75,13	3	06,37	2	84,78	1
71,40	2	02,41	1	83,50	1
58,02	1	2399,18	1	52,9	1
34,25	1	90,43	2	24,5	1

Die neuen Linien des Compoundspektrums fügen sich natürlich nicht in die von Runge und Paschen gefundenen Serien, die schon viel früher im weniger brechbaren Teile auslaufen. Es sei auf die gleichen Abstände in den beiden Paaren bei 2883,93 hingewiesen. Andere Regelmäßigkeiten sind mir nicht aufgefallen. Für das elementare Spektrum und ebenso für das Linienspektrum des N sind bis jetzt auch bei längeren Wellenlängen keine Gesetzmäßigkeiten gefunden, die etwa den Serien anderer Elemente entsprechen würden.

Die Messungen selbst sind in den vorstehenden Tabellen gegeben, *u* bedeutet darin unscharf.

Zusammenstellung.

Das kurze Fazit der vorliegenden Untersuchungen ist das folgende:

Beim Wasserstoff fand sich ein das ganze Ultraviolett überspannender kontinuierlicher Streifen als Fortsetzung des Linienspektrums. Ob dieser durch stark auflösende Mittel in Linien zerlegt werden kann, bleibt zweifelhaft. Die Wasserstoffserie tritt ohne das „zweite Spektrum“ auch dann nicht auf, wenn dem H reichlich Sauerstoff zugesetzt wird.

Beim Helium fand sich auch im Ultraviolett keine Linie, die nicht von den Serien aufgenommen würde. Die erste Hauptserie konnte um zwei Linien vervollständigt werden.

Die dritte Gruppe im Bandenspektrum der Luft, zu deren Entstehung Sauerstoff nötig ist, zeigt das von Thiele für Bandenspektra angenommene Verhalten, nämlich ein dem Kopfe ähnliches Ende. Die Kanten gehorchen den Gesetzen Deslandres, ebenso der Anfang jeder einzelnen Bande, während für den weiteren Verlauf der Banden keine Serien gefunden werden konnten.

Beim reinen Stickstoff sind im sichtbaren Spektrum neue Banden gefunden worden, die dem braunen Lichtnebel angehören, der in den weiten Teilen einer Geißlerröhre zu sehen ist, wenn starke Entladungen bei Drucken von ca. 10 mm hindurchschlagen. Die charakteristische Farbe der Entladung ist für das Linienspektrum des Stickstoffs hellblau. Letzteres Spektrum wurde durch Messungen für das Ultraviolett vervollständigt.

Beim Sauerstoff wurde gezeigt, daß die charakteristische Farbe der Entladung für das Compoundspektrum blaßrosa, für das elementare Spektrum dunkelblau ist, so daß man kurz von einem

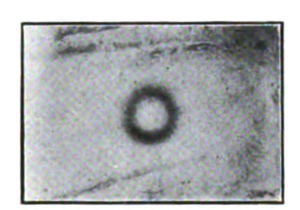


Fig. 1.

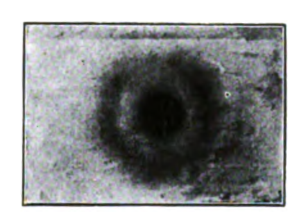


Fig. 2.

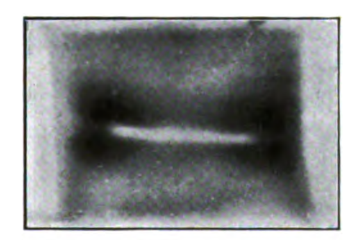


Fig. 3.

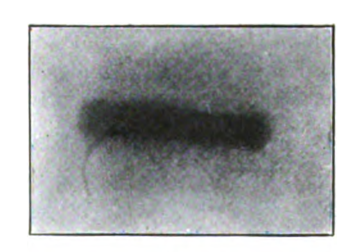


Fig. 4.

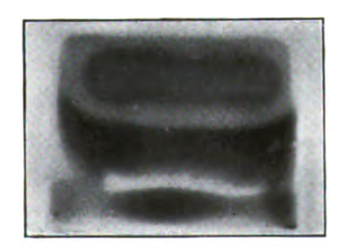


Fig. 5 a.

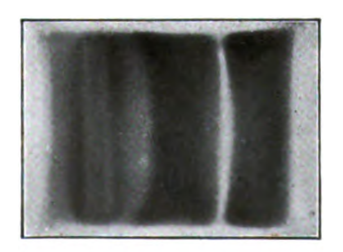


Fig. 5 b.

Karl Schaum und Wilhelm Braun.

roten und blauen Sauerstoffspektrum sprechen kann. Beide wurden für die brechbarere Hälfte des Ultravioletts erstmals gemessen. Das blaue Spektrum ist verhältnismäßig linienreich.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen unterstützten mich mehrfach die Assistenten des Instituts, die Herren Dr. W. Schwarze und Dr. H. Schultze, ich möchte ihnen auch hier meinen besten Dank dafür aussprechen.

Ganz besenders aber ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Dorn für sein mir allezeit bewiesenes gütiges Entgegenkommen und zumal für die stets fördernde Leitung, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden ließ, meines dauernden Dankes zu versichern.

Aus dem Phys. Institut d. Universität Halle, den 30. Juli 1904.

(Eingegangen am 31. Juli 1904.)

Chemische Wirkungen auf photographische Schichten.

Von Karl Schaum und Wilhelm Braun.

(Mit 1 Tafel.)

Bei einem Versuch, die mannigfaltigen Wirkungen chemischer Agenzien auf photographische Schichten zu systematisieren,[1]) erwies sich das nähere Studium des Ve-haltens einiger Stoffe als notwendig. Über die Ergebnisse unserer Versuche soll im folgenden kurz berichtet werden.

A) Gase und Dämpfe.

I. *Ozon.* Die Wirkung des Ozons auf Bromsilbergelatine ist von L. Graetz,[2]) P. Villard[3]) und von O. Dony-Hénault[4]) untersucht worden. Die genannten Forscher kamen zu dem Resultat,

1) K. Schaum, Versuch einer Systematik etc. Diese Zeitschr. **II.** 205. 1904.

2) Phys. Zeitschr. **4.** 272. 1903.

3) Bull. Soc. franç. Phys. 1902. Nr. 175.

4) Phys. Zeitschr. **4.** 416. 1903.

daß Ozon in reinem Zustand nicht auf Bromsilbergelatine wirkt, sondern daß Ozon nur wirksam ist, wenn sich organische Substanzen in der Nähe der photographischen Schicht befinden. Dieses Ergebnis scheint uns nicht recht verständlich, da doch Bromsilbergelatine selbst organische Substanz enthält, somit die Gegenwart fremder organischer Stoffe wie Papier, Kork, Kautschuk, keine wesentliche Änderung an den Eigenschaften des Systems hervorbringt. Unsere Versuche ergaben denn auch, daß Bromsilbergelatine an und für sich von Ozon entwicklungsfähig gemacht wird, ja noch mehr, daß auch bindemittelfreie Schichten von Ozon angegriffen werden, wodurch unseres Erachtens die ganze Frage in ein neues Licht gerückt wird. Denn die von Dony-Hénault gegebene Erklärung, daß die Ozonwirkung auf das bei der Oxydation organischer Stoffe durch Ozon entstehende Wasserstoffperoxyd zurückzuführen sei, erscheint demnach ausgeschlossen; vielmehr nehmen wir an, daß das Ozon direkt auf Bromsilber wirkt. Die Wirkung des Ozons kann sein:

1. eine rein chemische: Bildung eines Silberperoxyds, Oxybromids etc.; vergl. diese Zeitschr. II. p. 206,

2. eine Ionenwirkung: Entladung der Silberionen durch Gasionen etc.; vergl. diese Zeitschr. II. p. 209.

Das Vorhandensein von Ionen (Gasionen oder Elektronen) in Ozon ist von F. Richarz und seinen Mitarbeitern[1]) nachgewiesen worden; da aber nicht nur frisch bereitetes oder im Zerfall begriffenes Ozon (große Ionenkonzentration), sondern auch solches, welches längere Zeit gestanden hat (geringe Ionenkonzentration), starke Wirksamkeit besitzt, ist die Hauptwirkung jedenfalls eine rein chemische. Da aber nach P. Villard Ozon durch Aluminiumfolie hindurch auf die Platte wirkt, scheint eine Mitwirkung von Ionen (Elektronen) wahrscheinlich. Nähere Versuche hierüber sind im Gange.

Versuche. Die Platten wurden dem aus einem Berthelotschen Ozonisator austretenden Gasstrom ausgesetzt; bisweilen war die Schicht durch eine aufgepreßte durchlochte Glasplatte teilweise vor dem Gasstrom geschützt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle kurz skizziert.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40.** 161. 1890; A. Uhrig, Dissertation, Marburg 1903; F. Richarz u. R. Schenck, Sitzungsber. Akad. Berlin. 1903. 1102.



a. Bindemittelfreie Schichten. Exposition		b. Bromsilbergelatine. Exposition		
3 Min.	5 Min.	10 Sek.	1 Min.	45 Min.
Kräftige Entwicklungsfähigkeit.	Bei Rotlicht deutlich sichtbares direktes Bild, das bei Nachbelichtung mit Tageslicht intensiver wird; später tritt *Umkehr* ein.	Kräftige Entwicklungsfähigkeit.	Bei Rotlicht sichtbare Schwärzung; steigt im Tageslicht; später *Umkehr*.	Die vom Glas bedeckten Stellen, an welche Ozon nur durch Diffusion gelangte, schwärzen sich im Entwickler am stärksten; also solarisationsartige *Umkehr*.

II. *Wasserstoffperoxyd.* Die photographische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds, resp. seines Dampfes (oder seiner Emanation) ist am eingehendsten von J. Russel[1]) untersucht worden; er fand, daß der Dampf von $10^{-6}\%$iger Lösung noch deutliche Wirkung nach mehrstündiger Exposition gibt. Die Wirkung kann wie beim Ozon sein:

1. eine rein chemische (Bildung eines Silberperoxyds etc.),
2. eine Ionenwirkung (Entladung der Silberionen etc).

Die Mitwirkung von Ionen (Elektronen) ist wahrscheinlich, da L. Graetz[2]) bei seinen interessanten Versuchen über die photographische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds gefunden hat, daß dessen „Emanation" durch Aluminiumfolie hindurch auf die Platte wirkt. Andererseits ist aber das Verhalten dieser Emanation ein so eigenartiges, daß das Vorhandensein von Elektronen oder Gasionen noch sehr fraglich erscheint. K. Schaum[3]) konnte mit Wasserstoffperoxyd kein Dampfstrahlphänomen mit Sicherheit nachweisen, selbst nicht, wenn das Peroxyd durch Platinschwarz katalysiert wurde; dagegen ergab sich im letzteren Falle eine Leitfähigkeit des entwickelten Sauerstoffs. R. F. d'Arcy[4]) hat eine geringe Ionisierung des Peroxyddampfes beobachtet.[5]) Hierüber müssen nähere Versuche Aufschluß geben.

---

1) Proc. Roy. Soc. **64.** 409. 1899.

2) Phys. Zeitschr. **4.** 160. 271. 1902/1903.

3) Marburger Sitzungsberichte 1902. 115. Siehe auch F. Richarz und R. von Helmholtz, l. c.

4) Phil. Mag. (6) **3.** 42. 1902.

5) Zusatz bei der Korrektur. O. Stöckert (Naturw. Rdsch. 1904. 358) und S. Guggenheimer (Phys. Zeitschr. **5.** 397. 1904.) konnten dagegen keine Leitfähigkeit des H_2O_2-Dampfes, resp. des daraus entwickelten Sauerstoffs nachweisen.

Versuche. Die Platten wurden in 1 cm Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche exponiert. Die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine ist wie bei dem Ozon auch bei dem Peroxyd eine weit höhere als diejenige der bindemittelfreien Schichten. Bei langer Exposition treten direkte Schwärzungen und schließlich Umkehr auf. Sehr eigenartig ist der Temperatureinfluß. Graetz hatte gefunden, daß die Emanation des Peroxyds bei niederer Temperatur energischer auf die Platte wirkt, als bei höherer. Nach unseren Versuchen liegen die Verhältnisse noch komplizierter. Die Rückseite der dem Peroxyd exponierten Platte trug ein Gefäß (Becherglas mit ebenem Boden oder Messingblechküvette) mit Eiswasser, resp. mit Wasser von 60°, dessen Temperatur durch Nachfüllen konstant erhalten wurde. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß während der angewandten Expositionszeiten von ca. 20 Minuten eine reine Wärmewirkung auf die Platte nicht eintritt. Bei 0° bleibt die Wirkung fast ganz aus, wächst dann mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum und fällt dann sehr plötzlich ab, wie in Fig. 1 und 3 zu sehen ist. Bei 60° ist die Wirkung ziemlich kräftig, nimmt mit fallender Temperatur sehr stark ab, um bei noch tieferer wieder zu einem Maximum anzusteigen und abermals abzunehmen, wie Fig. 2 und weniger deutlich Fig. 4 zeigen. Setzt man je ein Gefäß mit Eiswasser, resp. mit warmem Wasser auf die Rückseite der Platte, so erhält man die Erscheinungen, welche in Fig. 5a und 5b wiedergegeben sind. Besonders bemerkenswert erscheint die scharf markierte Isotherme in der Nähe des Warmwassergefäßes. Eine vollständige Erklärung für diese Erscheinungen zu geben, dürfte schwierig sein; das Ausbleiben der Schwärzung an dem Kühlgefäß ist wohl auf starke Kondensation an dieser Stelle und damit verbundene Umkehr zurückzuführen (vgl. Abschnitt B). Das Bild dieser Küvette zeigt oft (besonders auch bei Terpentinöl etc., siehe IIIa) kammartige Ausstrahlungen (Diffusionsphänomen?). Wir untersuchen diese Erscheinungen näher.

III. *Dämpfe gewisser Flüssigkeiten und Lösungen.* Die Dämpfe folgender Flüssigkeiten und Lösungen üben, wie z. T. schon von anderen Autoren beobachtet ist, eine kräftige Wirkung auf die photographische Platte aus:

a) Terpentinöl, Lavendelöl u. ähnl.
b) Äthyläther, Methylalkohol.
c) Natriumperoxydlösung, Ammoniumpersulfatlösung.

Die Wirkung dieser Stoffe kann sein:

1. eine rein chemische: Wirkung des Ozons (*a*), des Wasserstoffperoxyds (*b* und *c*), oder anderer bei langsamer Oxydation entstehender Stoffe (*b*);

2. eine Ionenwirkung: Wirkung der beim Entstehen oder Zerfallen von Ozon auftretenden Ionen (Elektronen) (*a*), Wirkung der aus Wasserstoffperoxyd möglicherweise entstehenden Ionen (*b*, *c*), Wirkung der bei langsamer Oxydation auftretenden Ionen (*b*).

ad 1. Bezüglich der Entstehung von Ozon bei Gegenwart von Terpentinöl etc., sowie bezüglich der Bildung von Wasserstoffperoxyd bei langsamer Oxydation von Äther etc. siehe diese Zeitschr. II. p. 208. Beim Zerfall von Natriumperoxyd sowie bei der langsamen Zersetzung von Persulfat in Wasser entsteht Wasserstoffperoxyd.[1])

ad 2. Bezüglich der Ionen im Ozon, resp. im Wasserstoffperoxyddampf siehe diese Zeitschr. II. p. 211, sowie oben unter I. und II. — Daß während der langsamen Oxydation von Äthyläther und Methylalkohol besonders reichlich Ionen auftreten, geht aus den Versuchen von F. Richarz und seinen Mitarbeitern[2]) hervor, welche fanden, daß der mit Luft gemischte Dampf dieser Substanzen das Dampfstrahlphänomen außerordentlich stark hervorruft und ferner erhebliche Leitfähigkeit besitzt. Für die vorliegende Frage erscheint uns folgende Beobachtung wichtig. Wurde eine Platte auf ein z. T. mit Äther gefülltes Becherglas gelegt, so war die Einwirkung oft am äußeren Rande des Becherglases, also da, wo der Ätherdampf sich mit dem Luftsauerstoff mischt, am kräftigsten. Da der Äther schon älter war, also Wasserstoffperoxyd in größerer Menge erhielt, sollte man im konzentrierten Ätherdampf eine kräftigere Wirkung erwarten, als außerhalb des Becherglases, wohin der Äther erst durch Diffusion gelangte. Möglicherweise spielen bei der energischeren Wirkung an dieser Stelle die Ionen mit.

Nicht wirksam sind *Äthylalkohol* und *Aceton* in reinem Zustande auch bei mehrtägiger Einwirkungsdauer.

B) Flüssigkeiten und Lösungen.

Wir wollen nur kurz erwähnen, daß die Wirkung der Flüssigkeiten und Lösungen, deren „Dämpfe“ wirksam sind, natürlich eine sehr energische ist. Hierbei treten oft Umkehrungen ein, und zwar

1) Vergl. F. Richarz, Wied. Ann. **31.** 919 ff. 1887.

2) l. c.



mehrfache, indem nach kurzer Einwirkung Schwärzung beim Entwickeln, bei längerer keine Schwärzung, bei noch längerer wiederum Schwärzung erfolgt.

Die Substanzen, deren Dämpfe unwirksam waren, erweisen sich auch im flüssigen Zustande als indifferent.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 4. Juli 1904.)

Über die Natur des latenten Bildes.

Von W. Braun.

Zur Erklärung der Natur des latenten Bildes sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen vornehmlich drei, die Struktur-, Subhaloid- und Silberkeimtheorie diskutiert worden sind. Die erstere nimmt eine rein physikalische Änderung, die beiden anderen eine Reduktion des Halogensilbers zu Subhaloid, resp. zu metallischem Silber an. Eine vierte Theorie ist von Meldola[1]) angedeutet worden, welcher die Entstehung des latenten Bildes auf eine durch das Licht bedingte Oxydation unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft zurückführt. In neuester Zeit hat Tugolessow[2]) eine ganz analoge Auffassung ausgesprochen. Eine Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft ist ferner von Abney[3]) zur Erklärung der Solarisation angenommen worden. Ich habe Versuche angestellt, ob und wie weit Sauerstoff bei der Entstehung des latenten Bildes beteiligt ist. Zu diesem Zwecke belichtete ich 1 : 8 cm große Streifen, welche aus dem Mittelstück einer Platte ausgeschnitten waren, mit einer elektrischen Glühlampe in einer Entfernung von 4 m 15—200 Sek. lang unter einem Vogelschen Papierskalenphotometer mit 5 Skalenteilen. Jedesmal wurden gleichzeitig zwei Streifen unter zwei völlig gleichen Photometern belichtet, der eine in Sauerstoff, der andere in Luft. Entwicklung und Fixierung geschah gleichzeitig, als Entwickler diente der Edersche Normaleisenentwickler. Bei den so behandelten Streifen ergab sich jedesmal,

1) Chemistry of Phot. p. 53 u. ff. London 1891.
2) Phot. Korr. 1903. 594.
3) Phot. News. 1880. 435. — Eders Handbuch III. 112. 1902.

und zwar bei einer großen Reihe von Versuchen, eine bedeutend kräftigere Schwärzung der in Sauerstoff belichteten Streifen. Bei kürzeren Belichtungszeiten erschienen auf der unter Sauerstoff belichteten Platte fünf geschwärzte Felder, während die in gewöhnlicher Luft belichteten nur drei zeigten. Durch Umtauschen der Glasrezipienten und Photometer, welche genau auf gleiche Lichtdurchlässigkeit geprüft waren, wurden Versuchsfehler in dieser Beziehung ganz ausgeschlossen. Das Ergebnis ist also folgendermaßen zu formulieren: In Sauerstoff entsteht ein viel kräftigeres latentes Bild als in Luft.

Nunmehr untersuchte ich das Verhalten der Plattenstreifen in Stickstoff in ganz analoger Weise. Um den Sauerstoff möglichst zu entfernen, wurde der Rezipient der Luftpumpe ausgepumpt; dann ließ man Stickstoff aus einer Bombe nachströmen, es wurde wieder ausgepumpt und dies ungefähr 8—10mal wiederholt. Beim Entwickeln zeigte der in Stickstoff belichtete Streifen weniger geschwärzte Felder als der in Luft belichtete, ebenso war die Schwärzung bedeutend geringer. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Vergleichsresultat in Luft, resp. Sauerstoff, so daß wir allgemein formulieren dürfen: Je höher die Konzentration des Sauerstoffs, desto kräftiger ist das latente Bild.

Es wäre interessant, zu untersuchen, wie sich die Platte in einer absolut sauerstoffreien Atmosphäre verhält. Unter den obigen Versuchsbedingungen kann natürlich von Abwesenheit jeglicher Spur von Sauerstoff keine Rede sein. Eine Mitwirkung des Sauerstoffs bei der Entstehung des latenten Bildes ist nicht wunderbar, da ja zahlreiche Oxydationsvorgänge durch Belichten begünstigt werden. Wahrscheinlich spielt bei diesen Prozessen eine Aktivierung des Sauerstoffs infolge Ionisation durch das Licht eine wesentliche Rolle. Wie der Sauerstoff wirkt, entzieht sich zunächst unserer Kenntnis. Die konstatierte Mitwirkung des Sauerstoffs bei der gewöhnlichen Bilderzeugung ist natürlich noch kein Beweis dafür, daß in völlig sauerstoffreier Atmosphäre keine photochemische Wirkung eintritt. Es können sehr wohl in Luft, resp. Sauerstoff gleichzeitig sowohl eine Bromabspaltung und eine Sauerstoffwirkung zur Entstehung des latenten Bildes beitragen.

Da zahlreiche Oxydationsmittel ein latentes Bild erzeugen, habe ich untersucht, ob auch Sauerstoff auf die photographische Platte zu wirken vermag.

Läßt man Sauerstoff in langsamem Strom aus einer Sauerstoff-

bombe auf eine photographische Platte aufströmen, so erhält man nach 8 Minuten beim Entwickeln an den dem Sauerstoff ausgesetzten Stellen eine Silberabscheidung; bei längerer Einwirkungsdauer treten solarisationsähnliche Erscheinungen auf. Die Stellen der Platte, welche längere Zeit dem Sauerstoff ausgesetzt sind, zeigen eine schon bei Rotlicht deutlich erkennbare Farbänderung, welche im Tageslicht sehr rasch zunimmt und vollkommen das Aussehen des Photobromids hat. Bei längerem Liegenlassen im Licht wird dann das nicht vom Sauersstoff angegriffene Bromsilber allmählich dunkler, während die vorher dunkleren, dem Sauerstoff ausgesetzten Stellen der Platte heller werden, Erscheinungen, welche denen der Solarisation sehr ähneln. Sauerstoff wirkt also den anderen Oxydationsmitteln ganz analog; vergl. dazu diese Zeitschr. II. p. 206. Dieses Ergebnis scheint mir um so mitteilenswerter, als v. Lengyel[1]) selbst bei 10—12stündiger Einwirkung von Sauerstoff auf die photographische Platte kein Resultat erhalten hat.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 4. Juli 1904.)

Über Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren der Sidotblende.

Von M. Seddig.

Phosphoreszenzschirme, welche mit Sidotblende (hexagonales Zinksulfid) präpariert sind, leuchten unter der Einwirkung von Radium- und Poloniumstrahlen äußerst lebhaft auf, und man benutzt solche Schirme bei vielen Versuchen, um aus dem Aufleuchten auf vorhandene Radioaktivität zu schließen. Aber ganz ähnlich wie die photographische Platte auf die allerverschiedensten Ursachen hin mit Schwärzung reagiert (vgl. die Zusammenstellung in dieser Zeitschrift Bd. II. S. 205ff.), so wird auch die Sidotblende durch die verschiedensten Einflüsse zum Aufleuchten gebracht. So fand Baumhauer[2]) ein allgemeines, phosphoreszenzähnliches Aufleuchten

1) Wied. Ann. **66.** 1162. 1898.

2) C. Baumhauer, Phys. Zeitschr. **V.** S. 289. 1904.

beim Biegen des Schirmes (NB. am lebhaftesten, wenn die präparierte Seite die Konkave bildet), beim Behauchen, in heißem Wasserdampfstrome und besonders lebhaft nach kurzem Eintauchen in heißes Wasser, beim Verdunsten von aufgespritztem Äther usw.

Alle diese Versuche kann Verfasser nach seinen, z. T. früheren Erfahrungen bestätigen. Sowohl Temperaturerhöhung wie -Erniedrigung bewirken ein phosphoreszenzähnliches gleichmäßiges Aufleuchten des Schirmes, welches ganz hervorragend hell und glänzend erscheint, wenn der in einem Glasgefäß eingeschlossene Schirm in fester Kohlensäure gekühlt wird. — Trockene, nichtionisierte Gasströme (Luft, O_2, N_2, H_2, CO_2) bewirken keinerlei phosphoreszenzähnliches gleichmäßiges Aufleuchten.

Ebensowenig wie das Phosphoreszieren kann auch das *„Scintillieren“* der Sidotblendekriställchen, welches Crookes unter der Einwirkung von Radiumstrahlen beobachtete, als absolute Probe auf „Radioaktivität“ gelten; denn auch vollkommen hermetisch abgeschlossene Sidotschirme, welche tagelang sorgfältig vor Lichteinwirkungen usw. geschützt waren, zeigten regelmäßig ein deutliches Scintillieren, ein fortwährendes Aufleuchten winziger Fünkchen an immer anderen Stellen des Schirmes. Für ein gut dunkel adaptiertes Auge sind auf einer Fläche von 3 : 7 cm immer etwa 30—50 solcher Fünkchen gleichzeitig erkennbar, vorausgesetzt, daß aus genügender Nähe, 5—7 cm, beobachtet wird (mit Lupe oder kurzsichtigem Auge, welches bei diesen Beobachtungen im Vorteil ist). Beim Erwärmen der Sidotblende über die Zimmertemperatur hinaus, bis auf ca. 300°, tritt keine mit Sicherheit konstatierbare Änderung des Scintillierens ein; nur beim starken Abkühlen, z. B. in fester Kohlensäure, wird das Scintillieren schwächer und verschwindet schließlich ganz, vielleicht aber nur, weil es durch das bereits oben erwähnte Phosphoreszenzleuchten übertroffen wird.

Gasströme (Luft, O_2, N_2, H_2, CO_2), ionisierte und nichtionisierte, welche über die Sidotblende geleitet werden, verändern in nicht oder kaum bemerkbarer Weise die Häufigkeit und Stärke der Scintillation; nur bei ganz *außerordentlich* hohen Strömungsgeschwindigkeiten tritt ein hellglänzendes Aufblitzen einzelner Partikelchen ein, welches jedoch wohl mit Bestimmtheit auf die *mechanische* Wirkung des Gasstromes und die dadurch bewirkte Triboluminiszenz zurückzuführen ist.

Das beschriebene spontane Scintillieren wurde auch an vollkommen frischen Sidotschirmen beobachtet, welche noch niemals

bei Radium- etc. Versuchen gebraucht waren. Denn der Verdacht lag nahe, daß es vielleicht eine, wenn auch nur äußerst geringe Spur induzierter Radioaktivität (der Sidotblende selbst, oder ihrer Unterlage) sein könnte, welche jenes fortwährende Scintillieren bedingt.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen am 4. August 1904.)

Referate.

Absorption und Emission des Lichts. Spektralanalyse.

Ewald Rasch. Die gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von der Temperatur leuchtender Körper. (Ann. de Phys. 14. [1.] 193—203. 1904.)

Rasch hat nachgewiesen (Zeitschr. f. Elektrot. u. Maschinenbau 1903; Heft 4—12), daß die Zunahme der Flächenhelligkeit (Φ) eines glühenden Körpers mit der Temperatur (T) durch die Differentialgleichung der van't Hoffschen Reaktionsisochore:

$$\frac{d\,\Phi}{\Phi} = \varkappa \frac{d\,T}{T^2},$$

oder in integrierter Form durch:

$$\Phi = e^{\varkappa\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{T}\right)} = e^{\alpha\left(1 - \frac{\vartheta}{T}\right)}$$

dargestellt wird. (ϑ Temperatur bei der $\Phi = 1$; $\varkappa = \alpha\,\vartheta$ = Konstans.)

Diese überraschende Tatsache macht es wahrscheinlich, daß der physiologische Vorgang der Lichtempfindung der Theorie von Boll und Kühne gemäß auf photochemische Prozesse (Rhodopsinbleichung etc.) im physiologischen Rezeptor (retina) in letzter Instanz zurückzuführen ist.

Für blankes Platin wird aus der bisher benutzten Lummer-Kurlbaumschen interpolatorischen Potenzregel $\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x$ und den hierfür bekannten x-Werten die gute Konstans von $\varkappa$ (rd = 24920) nachgewiesen, da, wie es die Raschsche Gleichung verlangt,

$$\varkappa = x\,T = \text{Konstans ist.}$$

Für den schwarzen Körper von 1 qmm leuchtender Fläche wird gefunden:

$$\vartheta = 2068{,}4^0 \text{ absol.}; \quad \varkappa = \alpha\,\vartheta = 12{,}943 \,.\, 2068{,}4 = 26750.$$

Die Helligkeit des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen pro Quadratmillimeter beträgt bei absoluter Temperatur T:

$$\Phi = e^{26750\left(\frac{1}{2068{,}4} - \frac{1}{T}\right)}.$$

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist eine sehr gute.

Schließlich wird der von Nernst nach der Potenzregel zu niedrig berechnete *Schmelzpunkt des Iridiums* (2203, bezw. 2238) auf 2287 C° angegeben. E. Rasch.

E. L. Nichols und **E. Merritt.** Studien über Lumineszenz. (Phys. Rev. 18. 355. 1904).

Es wurden die Phosphoreszenz und die Fluoreszenz organischer Substanzen bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht. Nur wohldefinierte, einheitliche Verbindungen wurden geprüft, also nicht Substanzen wie etwa Eiweiß oder Milch. Die Verbindungen lassen sich in drei Klassen einteilen. Bei der ersten Klasse, zu welcher auch viele Substanzen gehören, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht phosphoreszieren, nimmt das Phosphoreszenzvermögen beim Abkühlen zu; bei der zweiten vermindert sich die schon bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Phosphoreszenz und bei der letzten ist ein Einfluß der Temperatur nicht nachweisbar. Das untersuchte Material wird, je nachdem bei — 186° weder Phosphoreszenz noch Fluoreszenz, die eine oder die andere dieser beiden Erscheinungen, oder beide gleichzeitig vorhanden sind, in vier Tabellen zusammengestellt. Die meisten der geprüften Stoffe zeigten Phosphoreszenz, aber keine Fluoreszenz; nur sieben organische Verbindungen verhielten sich umgekehrt, d. h. lieferten Fluoreszenz aber keine Phosphoreszenz. Das erregende Licht wurde von einem zwischen Magnesiumelektroden überspringenden Funken erzeugt; in vielen Fällen wurden noch Parallelversuche mit Röntgenstrahlen, überdies auch solche bei gewöhnlicher Temperatur, ausgeführt.

H. Kauffmann.

E. Goldstein. Über diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper. (Verhandl. d. Deutschen physik. Gesellschaft 6. 156—170. 1904.)

Viele organische Verbindungen, vorzugsweise der aromatischen Reihe, besitzen die Fähigkeit, bei der Abkühlung durch flüssige Luft im Kathodenlicht zu phosphoreszieren. Das Xanthon erstrahlt in einem grünen Lichte, das sich im Spektroskop in fünf gleichbeschaffene und nahe äquidistante schmale helle Streifen auflöst, von denen je einer im Orange, Grün, Grünblau und zwei im Violett sich befinden. Das Nachleuchten, das besonders deutlich nach Entfernung der flüssigen Luft auftritt, liefert ebenfalls ein diskontinuierliches Spektrum. Das Leuchten mit diskontinuierlichem Spektrum zeigt sich hauptsächlich an mehrkernigen Benzolderivaten, so am Naphtalin, Bromnaphtalin, Chinolin, Diphenyl, Benzophenon, Dibenzyl, Stilben, Quecksilberdiphenyl, Anthrachinon, Xanthydrol und Anthracen. Isomerie beeinflußt den Typus des Spektrums nur wenig; die Beschaffenheit der einzelnen Maxima und ihre allgemeine Anordnung stimmt bei Isomeren überein, nur die absolute Lage der Maxima ist verschoben; dies gilt z. B. für isomere Naphtalinderivate. Nicht jede aromatische Substanz, die unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen

leuchtet, gibt ein diskontinuierliches Spektrum; so scheinen die Nitrokörper nicht dafür disponiert zu sein. Meistens sind nur farblose Verbindungen brauchbar. Die beschriebene Phosphoreszenz darf keineswegs als eine durch Kathodenstrahlen verstärkte Fluoreszenz angesehen werden, da die Mehrzahl der angewandten Substanzen frei von jedem Fluoreszenzvermögen ist. Den Emissionsspektren entsprechen nicht etwa gleiche Absorptionsspektra an Kristallen oder an Lösungen der betreffenden Substanzen; darin liegt aber kein Widerspruch gegen den verallgemeinerten Kirchhoffschen Satz, da die Phosphoreszenz geknüpft ist an eine vorgängige Veränderung der Substanz durch die auftreffenden Strahlen. H. Kauffmann.

Entladungen, elektrische Wellen. Elektronen.

S. N. Taylor. Potentialerscheinungen in Vakuumröhren während der Erzeugung und Unterbrechung der elektrischen Entladung. (Phys. Rev. 18. 321—348. 1904.)

Solange der Widerstand genügend klein bleibt, ist die Entladung kontinuierlich; wächst er an, so wird die Entladung plötzlich disruptiv. Läßt man den Widerstand sehr langsam ansteigen, so tritt ein kritischer Punkt auf, bei welchem ohne jeden Wechsel im äußeren Strom die Entladung zwischen der kontinuierlichen und der disruptiven Form schwankt. Dieses anscheinend spontane Schwanken wird durch geringe Änderungen der Kapazität des äußeren Stromes, z. B. schon durch Berühren mit dem Finger, bedingt. Das Glimmlicht ist stets länger bei der disruptiven als bei der kontinuierlichen Entladung. Das Potential fällt weder auf Null, noch nähert es sich derselben, dagegen variiert es bei jeder Unterbrechung zwischen einem Maximum und einem Minimum. Je größer die Anzahl der Entladungen in der Sekunde wird, desto kleiner werden die Amplituden der Potentialschwankungen. Das Minimumpotential der disruptiven Entladung ist kleiner als das konstante Potential der kontinuierlichen Entladung. Wenn die Kapazität der Röhre vergrößert wird, erhöht sich das Maximum des Potentials und fällt das Minimum; auch wird die Frequenz verringert. Druckabnahme bewirkt Steigerung der Kapazität. Verlängerung des Elektrodenabstandes äußert sich wie eine Vermehrung der Kapazität. Die Kapazität ist verschieden, je nachdem die Entladung positiv oder negativ ist. Das Potential ist nicht umgekehrt proportional der Frequenz. Jede Periode der Entladung besteht aus zwei Intervallen, dem der Anhäufung und dem der Überführung der Elektrizität, von denen das letztere nur einen sehr kleinen Bruchteil der ganzen Periode andauert. H. Kauffmann.

U. Behn. Über Photographien von Perlschnurblitzen. (Meteor. Zeitschr. 1903. SA. v. Verf.)

Die wiederholt in Amateurblättern reproduzierten diskontinuierlichen Blitze werden als Aufnahmen von Wechselstrombogenlampen erkannt. E. Englisch.

Photographische Optik.

Conrad Beck. Ein neues Prinzip des photographischen Linsenbaus. (Phot. Journ. 44. Juni 1904. 171—180.)

Die eigenartige Konstruktion des Steinheilschen Unofokals weist vier getrennt stehende Linsen auf, paarweise je eine Sammel- und eine Zerstreuungslinse, die gleiche Brennweite und gleichen Hauptbrechungsindex haben. Durch die letzte Eigenschaft erfüllt das Objektiv ohne weiteres die Petzvalforderung:

$$\sum \frac{1}{nf} = 0.$$

Die Korrektur der übrigen Linsenfehler wurde durch Biegen der Linsen erreicht. Das unverkittete Objektiv hat gleichmäßigere Lichtverteilung als das verkittete.

In der Diskussion der Royal Society hob Silvanus Thompson hervor, daß bei getrennten Linsen die Zusammenlegung der ersten Hauptebenen für verschiedene Farben möglich sei; S. D. Chalmers bemerkte, die Linse erfüllte die Petzvalbedingung besser, wenn die Brennweiten der positiven und negativen Linsen wenig verschieden wären; Philip Everitt erklärte, daß hier kein anomales Glas zur Verwendung gelange. In seiner Erwiderung sagte endlich Beck, daß die Petzvalbedingung durch die Dicke der Linsen etwas geändert werde.

E. Englisch.

Hans Schmidt. Ein neuer Sucher für photographische Kameras. (Centr.-Ztg. f. Optik u. Mechanik. 1903. Nr. 17. Sep. v. Verf.)

Versuch, die Seitenrichtigkeit des Spiegelsuchers auf originelle Weise herzustellen. Eine positive Zylinderlinse, mit horizontaler Zylinderachse, entwirft ein reelles Bild der Vertikallinien des Objekts, das von einem Spiegel reflektiert und aufgerichtet wird. Für die Horizontallinien wirkt die Linse wie eine Planplatte; rechts und links wird daher nicht vertauscht. Das reflektierte Bild wird durch eine negative Zylinderlinse gesehen, deren Achse senkrecht zur Achse der positiven Linse liegt. Sie wirkt daher für die Vertikallinien des Objekts wie eine Planplatte, gibt dagegen von den vom Spiegel reflektierten Horizontallinien ein seitenrichtiges, virtuelles Bild. Die reellen, vertikalen, und die virtuellen, horizontalen Linien sollen einen vollkommenen Eindruck hervorbringen. Wir sind auf die Ausführung neugierig. E. Englisch.

Friedrich Krüger. Refraktor oder Reflektor. (Mitt. d. Vereinigung von Freunden d. Astronomie 1903. 99—110. SA. v. Verf.)

Der Verf. bricht eine Lanze für den Reflektor, der billig und sehr gut parabolisch herstellbar und durch den Mangel chromatischer Abweichungen dem Refraktor überlegen sei. Für viele Zwecke kommt das gewölbte Bildfeld gar nicht in Betracht, z. B. bei Spektralaufnahmen. Die Montierung ist viel leichter. E. Englisch.

Physiologische Optik.

E. Raehlmann. Abnorme Empfindung des simultanen Kontrastes und der unteren Reizschwelle für Farben bei Störungen des Farbensinns. (Arch. f. d. gesamte Physiologie v. Pflüger. 1904. Bd. 102. S. 543.)

Der simultane Kontrast, d. h. die Erscheinung, daß wir in der nächsten Umgebung einer Farbe ihre Komplementärfarbe sehen, ist in der Natur sehr verbreitet, so sieht man z. B. an einem von der Sonne beleuchteten hellroten Ziegeldach die Schatten violett. Diese Tatsache kennen auch die Maler sehr genau, weshalb sie dem Schatten immer einen violetten Ton geben.

Eine außerordentlich kleine Partie der Netzhaut kann Farbenwahrnehmung hervorrufen, dazu genügt der Querschnitt eines Zapfens. Durch die vielen kleinsten Eindrücke entsteht eine Mischfarbe, und diese sehen wir als Körperfarbe an.

Die Körperfarbe kommt nämlich dadurch zustande, daß jedes Molekül gewisse Strahlen reflektriert. Nun haben aber die Moleküle der wenigsten Körper alle die gleiche Farbe. Dies ist am deutlichsten zu sehen mit dem Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy. Betrachtet man z. B. metallisches Silber in kolloidaler Lösung, so sieht man rote, gelbe, grüne und blaue Teilchen durcheinanderschwirren. Alle diese Farben zusammen ergeben dann durch Mischung den Eindruck Weiß. Bei kolloidaler Goldlösung fehlen die blauen Elemente, deshalb scheint Gold gelb.

Im Gegensatz zu dieser Farbenwahrnehmung steht nun die Kontrastempfindung, welche nur dann zustande kommt, wenn ein *ausgedehntes* Gebiet der Retina mit einer Farbe beleuchtet wird.

Verf. untersuchte nun, wie sich die Farbenblinden dem simultanen Kontrast gegenüber verhalten. Die Farbenblinden zerfallen in Dichromaten und anormale Trichromaten. Die Dichromaten werden nach der Young-Helmholtzschen Theorie eingeteilt in Rot- und Grünblinde oder nach der Heringschen Auffassung in Rot-Grünblinde und Blau-Gelbblinde.

Die Untersuchung auf den simultanen Kontrast läßt sich am einfachsten ausführen mit Hilfe der farbigen Schatten. Soll z. B. die Kontrastfarbe von *Rot* untersucht werden, wird ein vor einer weißen Wand stehender Stab von der einen Seite her mit rotem, von der anderen mit weißem Licht so beleuchtet, daß beide Lichter einen Schatten des Stabes auf die dahinter befindliche Wand werfen. Der durch das weiße Licht bedingte Schatten scheint *objektiv* rot, der durch das rote hervorgerufene dagegen — infolge von Kontrastwirkung — *subjektiv* grün.

Bei ausgesprochen Rotblinden erzeugt Rot überhaupt keine Kontrastfarbe. Bei geringem Grad von Rotblindheit ist dagegen eine Kontrastempfindung dadurch zu erzielen, daß man die Intensität des Rot entsprechend steigert. Durch photometrische Bestimmung der dazu nötigen

Intensität hat man demnach einen Maßstab für den Grad der Rotblindheit.

Bei der Untersuchung der Rotblinden auf andere Farben fand Verf. die merkwürdige Erscheinung, daß dieselben einen Kontrastschatten für Grün wahrnehmen, und zwar bei der gleichen Lichtstärke wie das normale Auge. Diese Kontrastfarbe zu Grün nennt der Rotblinde Blau.

Die Gegenfarbe zu Grün ist also bei Rotblinden eine Farbe, welche in unserem Farbensystem offenbar nicht vorkommt. Dann muß aber auch Grün eine andere Stelle einnehmen im Farbensystem des rotblinden als in dem des normalen Auges. Dies geht auch aus folgender Betrachtung hervor: Dem Rotblinden fehlt das Rot. Entzieht man unserem Weiß das Rot, so entsteht Grün; demnach müßten die Rotblinden alles Weiß als Grün sehen. Dies ist aber tatsächlich nicht der Fall. Denn zwischen Grün und Weiß entsteht auch bei Rotblinden ein Farbenkontrast. Desgleichen werden nie weiße Objekte mit grünen verwechselt. Dem Rotblinden erscheint am Farbenkreisel das Weiß aus Gelb und Blau genau so wie das Weiß aus allen Farben mit Ausnahme des Rot, was beim normalen Auge nie der Fall ist.

Aus allen diesen Tatsachen zieht Verf. den Schluß, *daß beim Dichromaten nicht nur die Wahrnehmung von Rot und Grün, sondern auch aller übrigen Farben dem psychologischen Inhalt nach nicht zu vergleichen ist mit unseren Empfindungen.* Die wahre Dichromasie ist verhältnismäßig selten und geht über auf der einen Seite in das normale Sehen durch die anormale Trichromasie und auf der anderen in Achromatopsie.

Für anormale Trichromaten fand Verf. die Schwelle der Kontrastempfindung sehr verschieden; bei manchen lag sie wie beim normalen Auge, bei anderen wieder war sie bedeutend herabgesetzt.

Jedes homogene Licht erzeugt an seiner unteren und oberen Grenze eine unbestimmte Empfindung von Grau oder Weiß. Die Grenze zeigt schon beim normalen Auge manche Verschiedenheiten, doch ist noch eine gewisse Regelmäßigkeit zu erkennen, während beim Farbenblinden die größten Abweichungen vorkommen.

Dem rotblinden Auge, das bis zur Linie *C* nichts vom Spektrum sieht, kann ein Teil des dem Gelb am nächsten liegenden Rot sichtbar gemacht werden durch Steigerung der Lichtintensität. Aber immer bleibt das Spektrum an seinem roten Ende verkürzt.

Die Trichromaten zeigen in bezug auf die untere Schwelle der Farbenempfindung große Abweichungen, sowohl unter sich als auch vom Normalauge. **Basler.**

Chr. Ladd-Franklin und **A. Guttmann.** Über das Sehen durch Schleier. Zeitschr. f. Psych. u. Phys. d. Sinnesorg. 31. Bd. S. 248. 1903.

Die Untersucher prüften, welchen Einfluß die Einschaltung eines Schleiers zwischen Auge und Objekt auf die Sehleistung hat. Als Sehproben dienten die Pflügerschen Optotypen, d. h. Winkelhacken verschiedener Größe von der Form eines **E.** Es findet ein regelmäßiges Absinken der Sehleistung statt, wenn der Schleier bis auf 30—90 cm

von dem Auge entfernt wird; von da an steigt sie wieder. Die Unterschiede bei den einzelnen Versuchspersonen sind zum Teil auf die Schwierigkeit zurückzuführen, auf das undeutliche Objekt durch den Schleier hindurch zu akkommodieren. Wenn die Fäden des Schleiers mit den Linien der Sehproben einen Winkel von 45^0 bilden, ist die Störung geringer; ein weißer, von vorn beleuchteter Schleier setzt die Leistung etwas mehr herab als ein schwarzer, aber doch lange nicht in dem Maße, als dem subjektiven Gefühl nach zu erwarten gewesen wäre.

H. Breyer.

Farbenphotographie.

König, E. Weitere Untersuchungen in der Reihe der Cyaninfarbstoffe. Über die Herstellung von Pinachrom-Badeplatten. (Phot. Korr. 1904. 108—117.)

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in einem Cyaninfarbstoff wurde ein Sensibilisator für Rotorange erhalten, welcher von den Höchster Farbwerken unter dem Namen „Pinachrom" in den Handel gebracht wird. Die mit diesem Farbstoff sensibilisierten Platten sind hinter dem Rotfilter etwa $2^1/_2$ mal so empfindlich als Orthochrom-*T*-Platten. — In der zweiten Abhandlung werden nähere Vorschriften für die Sensibilisierung mit Pinachrom gegeben. K. Schaum.

König, E. Lichtfilter für Dreifarbenphotographie. (Phot. Mitt. 1904. 67—70.)

Verf. gibt Vorschriften zur Herstellung substraktiver und additiver Filter aus Spiegelglas und Farbgelatine; anstatt eine Platte mit genügend dunkel gefärbter Gelatine zu überziehen, empfiehlt er zwei heller gefärbte Scheiben mit Canadabalsam aufeinander zu kitten. K. Schaum.

Traube, A. Über eine neue Perutzsche panchromatische Platte. (Atelier d. Phot. 1904. Heft 6.)

Die Äthyl-Isocyanin-(Äthylrot-)Platte zeigt als Badeplatte ein fast geschlossenes Band über das ganze Spektrum und die Lücke im Blaugrün ist verschwunden. Die in der Emulsion gefärbte Platte stand jedoch der Badeplatte in der relativen Empfindlichkeit für lang- und kurzwellige Strahlen nach. Auf eine leider, aber begreiflicherweise nicht näher beschriebene Weise soll es nun gelungen sein, eine der Badeplatte gleichwertige Emulsionsplatte herzustellen. Die Sensitometernummer ist 13^0 Scheiner, das Band sei noch geschlossener als bei der Badeplatte. Die Exposition beträgt hinter Miethes additiven Filtern für Blau 1, für Grün $^1/_3$, für Rot 1. Die Platte entwickelt sich langsam. — Die blauere Nuance des Methylrots bedingt keine bessere Rotempfindlichkeit, die größere Unlöslichkeit in Wasser aber leicht Flecke und Schlieren. An diesem Übelstand leidet Orthochrom *T* von König-Höchst, dessen Sensibilisierungsband vielleicht nach Rot weniger steil abfällt. Das Anfärben der Emulsionen mit Orthochrom geht kaum an. Die Platten schleiern zu leicht. Die Sensibilisierungskurven waren mit Ausnahme des flacheren Abfalls bei Orthochrom gegen Rot dieselben. Von der höheren

Rotempfindlichkeit des Orthochroms war praktisch nichts zu merken. Othochromlösungen und Badeplatten sind weniger haltbar, als die Äthylrotpräparate. Das neue Pinachrom ist ein vorzüglicher Sensibilisator. Aber es scheint das Anfärben der Emulsion überhaupt unmöglich, die Platten schleiern und sind fleckig. Die Rotempfindlichkeit war dagegen doppelt so groß, wie die der Äthylrotplatte. E. Englisch.

Miethe. Äthylrot, Orthochrom, Pinachrom. (Phot. Chronik 1904. Nr. 52.)

Um sich und den Mitentdecker der Sensibilisationswirkung des Äthylrots, Traube, gegen den Vorwurf der Parteilichkeit zu schützen, reproduziert Miethe zwei Äußerungen von G. Eberhard-Potsdam, der mit Orthochrom und Pinachrom nur in Ausnahmefällen reine Platten erhielt. Von einem neuen Miethe schen Sensibilisator ist gesagt, die Rotempfindlichkeit gehe weiter als bei Pinachrom und die Platten seien mit aller Sicherheit herzustellen. Mit den Höchster Präparaten hat Eberhard keine durchweg guten Erfahrungen gemacht. E. Englisch.

August & Louis Lumière. Mitteilung über ein neues Verfahren der Farbenphotographie. (Phot. Wochenblatt 1904. Nr. 29. 19./7.)

Der Jolysche dreifarbige Linienraster wird hier durch einen Kornraster ersetzt. Die blauen, grünen und roten Körnchen werden auf einer mit klebriger Schicht überzogenen Platte angebracht. Die Farben sind so gewählt, daß sie additiv weiß geben, die Größe und Absorption genau bestimmt. Die Zwischenräume werden schwarz ausgefüllt. Da die drei Farben weiß liefern, erscheint die Platte im durchfallenden Licht angeblich weiß, was aber der Absorption wegen natürlich nicht möglich ist, und genau wie bei Joly muß ein neutrales Grau als günstiges Resultat angesehen werden. Auf diese Schicht wird nun eine panchromatische Emulsion gegossen, die beim Entwickeln an den Stellen geschwärzt wird, wo die Beleuchtungsfarbe mit der Rasterfarbe übereinstimmt. Die Beleuchtungsfarbe fehlt also und man erhält ihre Komplementärfarbe. Entfernt man aber vor dem Fixieren das reduzierte Silber mittels Permanganat, belichtet das zurückgebliebene AgBr nochmals und entwickelt es, so erhält man richtige Farben.

Genau dasselbe Verfahren hat im Jahre 1899 Miethe dem Referenten eingehend dargelegt, bis auf alle Details hinaus, sogar unter Nennung der Maschinen, die zur richtigen Anordnung der Harzkörnchen in Anwendung kommen sollten. E. Englisch.

Neue Bücher.

A. Miethe. Dreifarbenphotographie nach der Natur nach den am Photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin angewandten Methoden. 8°. 80 S., 1 farbige Aufnahme. (Enc. d. Phot. 50.) Halle a. S. 1904. W. Knapp. 2,50 Mk.

Die Dreifarbenphotographie stammt von Maxwell, der ganz klar die Anwendung seiner Dreifarbenmischung erkannt hat; daß die Ergeb-

nisse damals angesichts der farbenunempfindlichen Collodplatte ungenügend waren, oder noch weniger, tut dem keinen Abbruch. Daß die Aufnahmefilter einen ziemlich breiten Spektralbezirk durchlassen müßten, so daß die Lichtverteilung der drei Negative mit den Farbenmischungskurven übereinstimmen (der Streit um die Farbenempfindungskurve ist ja entschieden (colour-mixture-curves contra colour-sensation-curves), daß dagegen die Filter für additive Projektion nur das schmale Band der Grundfarben durchgehen lassen sollen, hat Ives gezeigt, oder besser, neu befestigt. In der Praxis lassen sich die theoretischen Forderungen leider nicht genau erfüllen, besonders bei den subtraktiven Verfahren, also bei allen Diapositiven und Papierbildern hört die strenge Theorie sehr schnell auf. Freilich hat auch die Praxis sehr vollkommene Methoden gefunden, und die Vereinfachung dieser ist das, was den Nichtfachmann am meisten interessiert. Mit flüssigen Filtern und drei Platten kann nur der Reproduktionstechniker vom Fach arbeiten, für ein wissenschaftliches Institut geht das nicht. Nun hat Miethe einen großen Schritt in der Vereinfachung der Farbenphotographie getan, der nicht nur zur Popularisierung beitragen muß, sondern nach den neuesten Untersuchungen auch für die Reproduktionstechnik von Bedeutung sein wird. Das ist die ihm mit Traube gelungene Entdeckung des Äthylrots als Sensibilisator fast für das ganze Spektrum. Damit ist die Aufnahme auf einer einzigen Platte möglich und die Resultate widerlegen die Einwände zugunsten von drei verschieden sensibilisierten Platten, die bisher nötig waren. Miethe hat aber auch gleich Trockenfilter und die additiven Projektionsfilter angegeben, so daß mit passender Kamera die Dreifarbenphotographie gerade kein Kunststück mehr ist. Wie das im einzelnen gemacht wird, welche Apparate nötig, welche nützlich sind, wie man projiziert und Papierbilder macht, das ist in Miethes Büchlein ganz genau beschrieben, dessen Lektüre sehr nützlich sein wird für den der farbenphotographiert, auch wenn er schon andere Verfahren ausgeübt hat.

E. Englisch.

Berichtigungen.

In der Abhandlung des Herrn Ejnar Hertzsprung „Über Tiefenschärfe“ ist auf Seite 235 unten statt:

„oder: $u_t = d\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a'}\right)$“ richtig zu lesen: „oder $u_t = fd\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a}\right)$.“

Ferner ist S. 242, Zeile 14 von oben richtig zu lesen:

$$\frac{10\,000}{25} - \frac{10\,000}{25 + t} \quad \text{statt} \quad \frac{10\,000}{t} - \frac{10\,000}{25 + t}.$$

(Ber. d. Verf.)

Herr K. Martin berichtigt, daß in seiner Abhandlung „Über Zonenfehlerkorrektion“ auf S. 232 die Figuren 1 und 2 verwechselt sind.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE PHOTOGRAPHIE, PHOTOPHYSIK UND PHOTOCHEMIE

II. Band. 1904. Heft 9 und 10.

Über Apparate zu sensitometrischen Untersuchungen, mit einer geschichtlichen Zusammenfassung.

Von C. E. K. Mees, B. Sc., und S. E. Sheppard, B. Sc.

(Aus dem Englischen übersetzt von E. Ellenberger, Marburg a. L.)

(Mit 23 Figuren im Text.)

Übersicht.

Gießmaschinen. — Eine neue Maschine zum Gießen von Platten in kleinen Mengen.

Expositionsapparate. — Ein geschlossener Kasten für das Hurterrad, mit einer Normalacetylenlampe.

Ein Thermostat zum Kontrollieren der Temperatur während des Entwickelns.

Photometer. — Das Hüfnersche Spektrophotometer und einige neue Einrichtungen zum Messen von Platten.

Allgemeines.

Seit dem Jahre 1880 ist eine große Anzahl von Apparaten konstruiert worden, um die verschiedenen Erscheinungen, welche photographische Platten zeigen, in Form von numerischen Konstanten darzustellen, die sich durch das Experiment in einfacher Weise bestimmen lassen.

Der bemerkenswerteste Schritt in dieser Richtung ist von den Herren Hurter und Driffield getan worden, als sie ihre Methode zur Bestimmung der Expositionsdauer ersannen. Diese Methode der Bestimmung der Expositionsdauer umfaßt indessen keinerlei Bestimmung der Eigenschaften einer Platte bei der Entwicklung.

In der Februar- und Julinummer des „Photographic Journal" vom Jahre 1903 zeigten wir, daß sich die Eigenschaften einer Platte beim Entwickeln vollkommen in numerischen Konstanten ausdrücken lassen, und gaben eine Methode, nach welcher sich die Konstanten bestimmen lassen.

Im Laufe einer allgemeinen Untersuchung über photographische Platten haben wir eine Reihe von Apparaten konstruiert und modifiziert, mit deren Hilfe sich die Gesamtheit der Eigenschaften einer Platte

rasch und einfach als eine Reihe von sensitometrischen Konstanten bestimmen läßt.

Diese Instrumente umfassen:

1. einen Apparat, der die einzelnen Belichtungsgrade von genau bekannter Exposition auf der Platte der Reihe nach zu bezeichnen gestattet;

2. einen Apparat zum Entwickeln der Platte bei genau bekannter Temperatur und zwar während einer bekannten Zeit;

3. einen Apparat zum genauen Messen der erhaltenen Dichten.

Diesen Apparaten haben wir einen vierten hinzugefügt zum Überziehen kleiner Mengen von Platten mit einer sehr gleichmäßigen Schicht, da dieses für die Untersuchung von Emulsionen und ebenso für die genaue Untersuchung der Erscheinungen an Platten im allgemeinen sehr wesentlich ist.

Wir beabsichtigen, dieser Abhandlung eine Kritik und eine Erörterung über die verschiedenen Formen der zu solchen Untersuchungen dienenden Apparate und auch einen Literaturnachweis über diesen Gegenstand beizufügen, der sich, wie wir hoffen, als wertvoll erweisen wird.

Gießmaschinen.

Im Laufe unserer sensitometrischen Untersuchungen fanden wir, daß Unebenheiten im Plattenguß recht erhebliche Fehler in den erhaltenen Kurven bedingen können. Hurter und Driffield[1]) fanden bei einer Platte einen Fehler von 30 % in der Dichte, während Fehler von der Größenordnung von 14 % häufig vorkommen.

Wenn die Platten indessen auf Patentplatten gegossen werden, deren Ecken entfernt werden, kann man beim Arbeiten im großen Maßstabe eine durchschnittliche Genauigkeit von 2 % erreichen.

Herrn Wratten, der uns in sehr liebenswürdiger Weise eine große Anzahl von Platten mit seiner Maschine gegossen hat, ist es gewöhnlich gelungen, diese Genauigkeit durchweg zu erreichen, und wir möchten diese Gelegenheit benutzen, Herrn Wratten für die Sorgfalt und Mühe, die er auf die Herstellung unserer Platten verwendet hat, unsern Dank auszusprechen.

Es ist indessen für bestimmte Untersuchungen, wie zum Beispiel beim Arbeiten über die genaue Form der *charakteristischen Kurve* einer Platte, sehr wünschenswert, einen weit exakteren Guß zu erhalten, sofern dieses möglich ist.

Bei der Betrachtung der Gießmaschinen sind drei Hauptteile gesondert zu betrachten.[2])

---

1) F. Hurter, Ph. D. u. V. C. Driffield, Der Spielraum in der Exposition und die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten. Photography, 13. Juli 1893.

2) Eine sehr eingehende Beschreibung der verschiedenen Gießmaschinen findet sich in J. M. Eders Ausführlichem Handbuch der Photographie, III. Teil, Kap. 20, „Überziehen der Glasplatten mit der Bromsilbergelatine."



1. Die Unterlage, auf welcher die Platte gegossen wird.
2. Der Apparat zum Überziehen der Platte mit der Emulsion.
3. Die Methode, nach welcher man den einen Teil dem andern entlang bewegen kann.

1. Die Unterlage.

Bei einer idealen Gießmaschine würde es wahrscheinlich wünschenswert sein, die Platte festzulegen und den Trog beweglich zu machen, aber eine solche Methode würde beim Arbeiten im Großen unpraktisch sein und selbst im kleinen Maßstabe plump erscheinen. Folglich muß man in der Praxis stets die Plattenunterlage unter dem Emulsionsgießer her bewegen. Bei der Mehrzahl der im Handel befindlichen Maschinen werden die Platten von einem Band ohne Ende getragen, das entweder mit kaltem Wasser getränkt ist oder so angeordnet wird, daß die Platten auf einem Teil ihres Umlaufs in Wasser tauchen. Bei einigen Modellen laufen die Platten während des eigentlichen Gusses auf Rollen und werden nachher zum Absitzen auf ein Band ohne Ende übertragen.

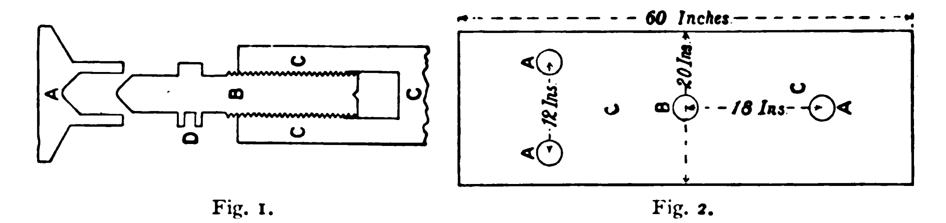


Fig. 1. Fig. 2.

Nun ist aber ein Band ohne Ende außerordentlich schwer genau zu ebnen und erscheint für genaues Arbeiten nicht als genügend gute Unterlage, dennoch ist aber zweifellos dieses Verfahren zum Dauerbetrieb beim Gießen großer Quantitäten Platten bei weitem das vorteilhafteste.

Bei der geringen Anzahl von Platten, wie sie für photochemische Untersuchungen nötig sind, geht dieses Problem von selbst über in die Frage, wie man einen Schlitten, der die Platten trägt, über eine exakt gearbeitete und gut nivellierte Unterlage und unter dem Gießer hinwegziehen kann.

Es würde möglich sein, die Unterlage von glattem Eisen herzustellen und den Schlitten auf Räder zu montieren, aber Räder sind gewöhnlich von zweifelhafter Genauigkeit, und es ist sehr schwierig, die Lager genau genug zu machen. Wir haben daher den folgenden Weg eingeschlagen. Vier stählerne Pfeiler von 5 cm Durchmesser und 120 cm Länge wurden mit Schraubenmuttern für die Nivellierschrauben versehen, auf denen die Tellerchen ruhten, die die Unterlage tragen sollten. (Fig. 1.)

Das Bronzetellerchen ist bei *A* gezeichnet; die Nivellierschraube *B* befindet sich oben auf dem Stahlpfeiler *C*. *D* ist ein Loch, in das ein Hebel zum Bewegen der Schraube hineinpaßt. Diese vier Pfeiler sind

dann, wie in Fig 2, ersichtlich angebracht.[1]) Mit einer genauen Kreislibelle bei *B* werden die drei Pfeiler *A* nivelliert, und dann wird die Libelle bei *C* aufgelegt und der Pfeiler *B* nivelliert.

Die Unterlage, welche, wie ersichtlich, auf diesen Pfeilern ruht, besteht aus einer Tafelglasscheibe von 150 : 50 cm und 2,5 cm Dicke, die auf der oberen Seite geschliffen ist. (Fig. 3.)

Der eigentliche Schlitten für die Platten ist folgendermaßen angeordnet. Die zu gießenden Platten bestanden in unserem Falle aus dünnen, ausgesuchten Platten 10,8 : 2,5 cm; auch eine kleine Anzahl Platten 10,8 : 3,8 sind gelegentlich erwünscht. Die Ecken dieser Platten sind scharfkantig geschliffen, so daß sie nach dem Zusammensetzen eine gleichmäßige Scheibe bilden, ohne Unebenheiten an den Ecken.

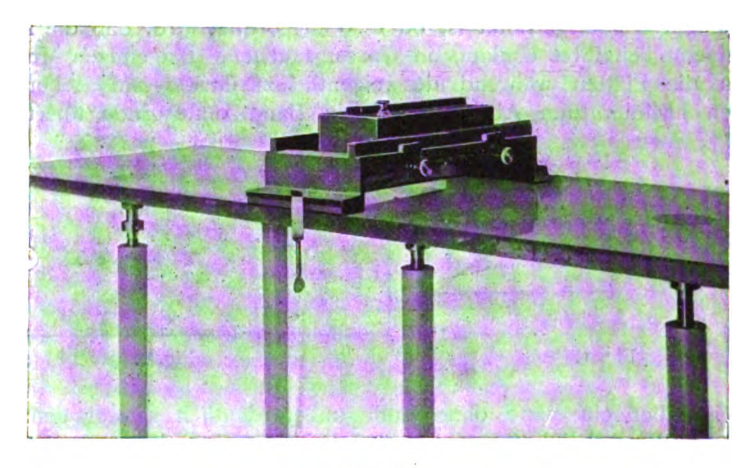


Fig. 3.

Ebenso wurde eine große Zahl von Platten von demselben Glase, aber ohne genau gekantete Ecken hergestellt, um damit die zu gießenden Platten zu umgeben und die Emulsion aufzufangen.

Diese Platten werden dann auf einer anderen großen Scheibe von ausgesuchtem Glas so zusammengelegt, daß die sechs gekanteten, zu verwendenden Platten in der Mitte ganz von gekanteten Platten umgeben sind und diese wiederum ihrerseits von Platten ohne geschliffene Ecken.

Die große Glasscheibe von der Größe 35 : 25 cm, die diese Platten trägt, ruht auf einer anderen Scheibe von 35 : 23 cm Größe, die den eigentlichen Schlitten bildet.

Diese Glasscheiben sollten aus möglichst dünnem Glas gemacht sein, damit sie recht leicht sind.

1) Betreffs der Anordnung vergl. Unwins „Konstruktionszeichnen" oder irgend ein Buch über Brückenbau.

2. Der Apparat zum Gießen der Platten.

Hierfür sind zwei verschiedene Apparate gebraucht worden: Wehre und Tröge mit einem Schlitz. Ein Trog mit einem Schlitz scheint allein den exakten Apparat für eine Maschine dieser Art zu bilden und wurde daher auch angewendet. Dieser Trog wurde nach unseren Angaben von unserem Freunde, Herrn A. D. Cowper, University College, entworfen und von den Herren A. Hilger & Co. angefertigt, die auch die Glasplatten und -streifen herstellten.

Die Tafelglasunterlage wurde für uns von Herrn John Noacks, vom Croydon Camera Club, hergestellt und Herr A. J. Munro ließ die Pfeiler und Schrauben herstellen.

Der Gießtrog besteht aus einem engen Trog *A* von Platin, mit einer lichten Weite von 23 : 1 : 7 cm, der vollkommen von einer großen Wanne

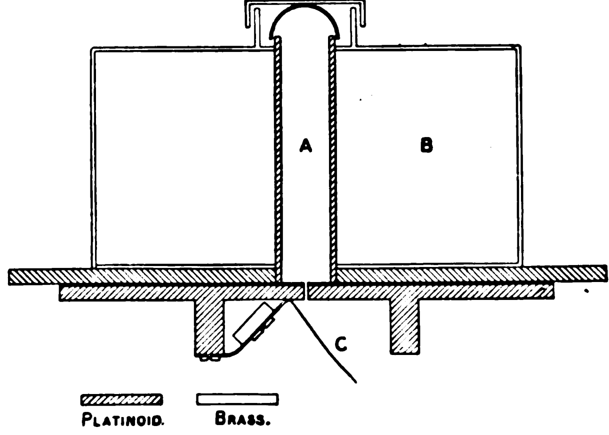


Fig. 4. — Schnitt.

von einer Größe von 28 : 11 : 7 cm für heißes Wasser umgeben ist. Querschnitt siehe Fig. 4. Der Boden dieses Troges (Fig. 5), welcher einen lichtdichten, aber nicht luftdichten Deckel hat, besteht aus einem sehr großen und genau gearbeiteten Schlitz *A*, welcher genau ebenso gearbeitet ist wie der Spalt eines Spektroskops und daher montiert und ausgeführt ist wie an einem optischen Instrument. Beide Seiten dieses Schlitzes sind beweglich, die eine mit Hilfe von zwei mit Skala versehenen Trommelschrauben *BB*, welche die Entfernung anzeigen, über welche sie verstellt worden ist, und die andere Seite wird durch eine Triebfeder gegen die erste gedrückt, aber gegen die Anschläge *DD* gepreßt, wenn man den Hebel *C* anzieht, so daß der Spalt bis zu der Weite geöffnet ist, welche von den Stellschrauben angegeben wird. Fig. 6 veranschaulicht den Trog von oben. Unter dem Troge befindet sich eine „Schleppe" *C* (Fig. 4), an welcher die Emulsion herab auf die Platten fließt und die genau nach der Ecke des Spaltes gestellt werden

kann. Es ist bemerkenswert, daß Trog, Spalt und Schleppe alle zusammen aus demselben Metall hergestellt werden müssen, am besten aus Platin.

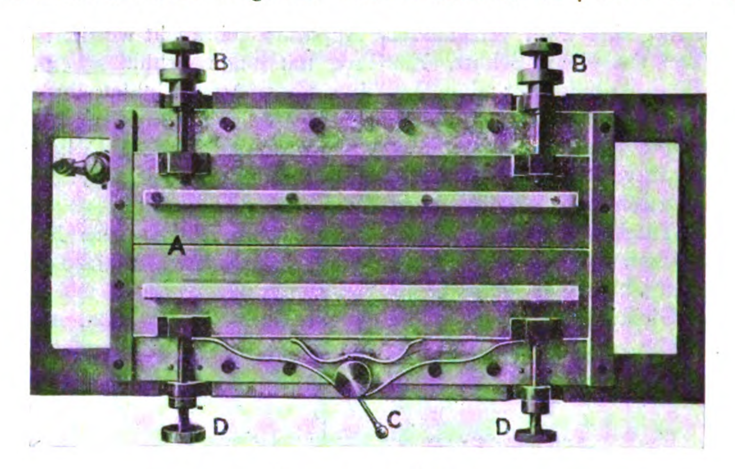


Fig. 5. — Grundplatte.

Der Gießtrog wird quer über der Unterlage durch Aufschrauben auf ein Brückengesteil mit geglätteter Oberfläche befestigt, das mit Hilfe von Bügeln auf der Mitte der Unterlage (Fig. 3) befestigt ist. Hierdurch wird die genaue Parallelstellung des Spaltes mit der Unterlage gesichert.

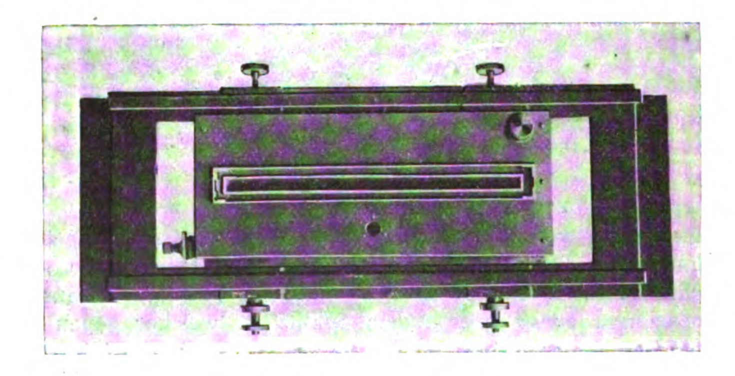


Fig. 6. — Oberer Teil des Troges.

3. Die Methode, die Platte über die Unterlage zu ziehen.

Der bereits erwähnte große Glasschlitten ist auf der Unterseite mit einem Stück Samt bekleidet, der ein ebenes Hinübergleiten über die Unterlage ermöglicht. In die Enden dieses Schlittens sind zwei Haken eingepaßt; an diesen ist ein Seilchen befestigt, das am Ende des Appa-

rates über eine feststehende Rolle läuft und über eine Triebachse, die mit einer festen Rolle und einem Griff vorne versehen ist.

Diese Triebachse kann nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden gedreht werden, sofern sie nur eine gleichmäßige Umdrehung gewährleistet. In unserem Falle bestand die treibende Kraft aus einem Heißluftmotor, dessen Umdrehung durch eine kleine Bremse reguliert wurde, mit einer Übersetzung von zwanzig zu eins. Er wurde auf der Erde mit Schraubenbolzen und schmetterlingförmigen Schraubenmuttern befestigt.

Sensitometer.

Die Sensitometer bestehen aus zwei Hauptbestandteilen, welche gesondert erörtert werden sollen. Nämlich aus:

1. der konstanten Lichtquelle und
2. dem Expositionsapparat, d. h. einem Apparat, um der Reihe nach eine Anzahl Expositionen auf eine Platte zu bringen.

1. Konstante Lichtquellen.

Die Frage nach Normallichtquellen ist ebenso alt als die Photometrie selbst und kann hier nur kurz erörtert werden. Wir können zwischen primären und sekundären Quellen unterscheiden, von denen die letzteren für die Sensitometrie am wichtigsten sind.

Primäre Quellen. Bezüglich einer Beschreibung der verschiedenen vorgeschlagenen und in Anwendung gekommenen primären Quellen mag der Leser auf irgend ein Hauptwerk über Photometrie und auf den Literaturnachweis im Anhange verwiesen werden. Eine primäre Quelle hat nicht allein die Bedingung zu erfüllen, genau konstant zu bleiben, sondern auch die, sich leicht beliebig wiederherstellen zu lassen, da sie als Einheit der Lichtintensität dienen soll. Die hauptsächlichsten primären Quellen, welche vorgeschlagen wurden, sind die Normalkerze, die in England durch einen Parlamentsbeschluß eingeführt wurde, die Vernon-Harcourtsche *Pentanlampe* und ihre kleinere Simmancesche Modifikation. Da wir die letztere Form zum Vergleich unserer eigenen konstanten Lichtquellen benutzten, so ist wohl eine kurze Beschreibung von Interesse. Es streicht Luft über eine Oberfläche von Pentan in einer Länge von etwa 1,20 m. Das resultierende Gas, welches sich infolge seiner eigenen Schwere nach unten senkt, reguliert dadurch selbsttätig die Zufuhr neuer Luft. Das Pentan, die Fallhöhe und die Höhe der Flamme sowie ihre Intensität sind stets gleich. Sie ist gleich einer Normal-Wallratkerze, die 7,776 g in der Stunde brennt, und, wie der direkte Vergleich zeigte, gleich einer Zehntel-Harcourtkerze, die als Normallichteinheit in London angenommen worden ist. Eine andere allgemein verwendete Quelle ist die Hefner-Altenecklampe, in der reines Amylacetat gebrannt wird.[1])

Von sonstigen Quellen wurden noch vorgeschlagen die Carcel- und

1) Eders Jahrb. **1892.** 98.

die Platinlampe, deren Lichtintensität durch eine bestimmte Oberfläche Platin bei bestimmter Temperatur z. B. beim Schmelzpunkt gegeben ist.

Die niederländische Kommission vom Jahre 1894[1]) erklärte die Platinlampe für unpraktisch, die Hefnerlampe aber für gut brauchbar, und die Harcourtsche Pentanlampe für die beste.[2]) Jede von diesen ist der Normalkerze vorzuziehen.

Sekundäre Quellen. Bloß als konstante Lichtquellen sind verschiedene Anordnungen verwendet worden. Hurter und Driffield benutzten bei ihren wohlbekannten Untersuchungen die Normalkerze.[3]) Sir W. de W. Abney hat die Amylacetatlampe gebraucht und Dr. J. M. Eder in seinem wichtigen Werke über Sensitometrie die Benzinkerze.[4]) Die Pentanlampe ist ebenfalls benutzt worden, und Dr. Vogel hat die Benutzung von Magnesiumband von konstantem Gewicht und konstanter Länge empfohlen.[5])

Als elektrische Quelle läßt sich eine von Akkumulatoren gespeiste Glühlampe benutzen; doch muß die Spannung durch ein Voltmeter kontrolliert werden und es ist dabei zu bemerken, daß die Lichtintensität einer sehr hohen Potenz des Spannungsunterschieds proportional ist.

Wir haben bei unseren Untersuchungen reines Acetylengas verwendet, das unter konstantem Druck brannte; zum genauen Arbeiten mußte die Flamme abgeblendet werden und es konnte nur ein kleiner Teil gebraucht werden.

J. Violle[6]) schlug im Jahre 1895 eine Normalacetylenlampe vor, bei welcher das Acetylen aus einer kleinen konischen Öffnung in eine weitere Röhre strömte, wo es mit Luft gemischt wurde und dann in einem flachen „Schwalbenschwanzbrenner" verbrannt wurde. Dieses Mischen wird bei den modernen Acetylenbrennern nach Naphey in genügender Weise erreicht.[7])

Bei unseren eigenen Untersuchungen benutzten wir ursprünglich eine besondere Form eines Gasbehälters mit einer sehr kleinen Wasseroberfläche,[8]) in den das Gas aus einem Tylar „Dread nought"-Generator einströmte. Das Gas passierte dann einen Dreiweghahn, der einerseits zu einem Prüfungsbrenner führte, um die Abwesenheit von Luft in dem Gase festzustellen, andererseits zu den Reinigungsapparaten und zum Brenner. Diese bestanden aus zwei Waschflaschen mit Natriumhydroxyd und mit Bleichpulver,[9]) dann aus einer großen Flasche mit einem Manometer und schließlich aus dem Brenner, der 14,162 l in der Stunde

1) Ref. v. H. Krüss, Journal für Gasbeleuchtung **1894**.

2) Siehe auch die später erwähnten Untersuchungen von Liebenthal.

3) Photochemische Untersuchungen, J. S. C. I. **1890**. 455.

4) Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wiss., Sekt. 2a, 1899; oder „Sensitometrie des plaques photographiques", übersetzt von Ed. Belin, Gauthier-Villars, Paris.

5) Eders Jahrb. **1896**. 230; H. W. Vogel, Über Sensitometrie.

6) J. Violle, Compt. rend. **122**. 79; Zeitschr. phys. Chem. **20**. 613 (1896); vergl. auch Zeitschr. f. Beleuchtungswesen **1896**. 384.

7) B. Lewers, Acetylen.

8) M. W. Travers, Studien über Gase.

9) B. Lewes, l. c.

brannte und mit einem kleinen Zylinder umgeben war, der vorn eine Öffnung von 0,25 qcm hatte.

In der Folge fanden wir, daß Dr. Meyer Wildermann bei einer „Untersuchung über chemische Statik und Dynamik unter dem Einfluß von Licht"[1]) eine Acetylenmusterlampe benutzte, bei welcher das Gas in einem Thorne und Hoddle „Incanto"-Generator entwickelt wurde, mit einem modifizierten Regulator zum sicheren Konstanthalten des Druckes mit einer Genauigkeit von 1 %. Herr Dr. Wildermann ermöglichte es uns in liebenswürdiger Weise, seinen Apparat zur Herstellung einer konstanten Lichtquelle im Davy-Faradayschen Untersuchungslaboratorium zu besichtigen, und wir haben dann ebenfalls den Incantogenerator mit der von ihm angebenen Änderung verwendet.

Das Gas, welches durch das hinzutretende Wasser entwickelt wird, steigt durch das Wasser im Gasbehälter in Blasen auf und streicht dann durch einen Reinigungsapparat besonderer Konstruktion, wobei der Druck durch ein Ölmanometer angezeigt wird.

Die Brenner für den niedrigen konstanten Druck sind eingerichtet wie vorher beschrieben; die Flamme ist vollständig eingeschlossen und abgeblendet. Für größere Lichtintensität wurde ein Brenner verwendet, der demjenigen von Dr. Wildermann ähnlich war. Er besteht aus einem Ring von kleinen konzentrischen Flammen; der Brenner wird mit kaltem Wasser gekühlt und die obere Flamme durch einen verstellbaren Schirm abgeblendet, während die Flamme sonst nicht abgedeckt wird.

Fehlerquellen bei Acetylen- und sonstigen Flammenbrennern.

Der Druck. — Für Gasbrenner ist die Konstanz des Gasdruckes das erste Erfordernis; bei dem beschriebenen Apparat wird sie bis auf 1 % erreicht. Wird eine größere Genauigkeit gewünscht, so läßt sie sich mit Hilfe eines Gewichtsregulators[2]) erreichen. Für abgeblendete Brenner ändert selbst eine erhebliche Druckänderung seine Intensität nur um ein geringes, wie die folgende Tabelle zeigt, die wir mit unserem ersten Apparat erhielten.

P = Drucke einer 3, 4, 5 und 6,5 cm hohen Wassersäule.
D = Dichte, berechnet nach Hurter und Driffield.
E = Exposition in K.M.S.

E	Log. E	D_3	D_4	D_5	$D_{6,5}$
209	2,321	1,226	1,330	1,233	1,16
106,1	2,026	1,037	1,163	1,018	1,040
53,2	1,725	0,844	0,973	0,896	0,850
27,9	1,446	0,600	0,760	0,651	0,655
12,98	1,114	0,373	0,508	0,464	0,468
7,65	0,884	—	0,298	0,286	0,293

1) Zeitschr. phys. Chem. **42.** 257. (1903).
2) M. Wildermann, l. c.

Aus den Kurven entnommen:

$P = 3$ cm	4 cm	5 cm	6,5 cm
Log. $i = 0{,}74$	0,49	0,49	0,49

Nach 3 cm ist in der Intensität keine Änderung mehr zu beobachten.

Der Barometerdruck und die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre.

Petavel[1]) bemerkte, daß der Gehalt an Feuchtigkeit und Kohlendioxyd in der Luft deutlich die Amylacetatlampe beeinflußte. Dieses wurde von Liebenthal[2]) bestätigt, sowohl für die Amylacetat- als auch für die Pentanlampe; ferner beobachtete er einen Einfluß des Barometerstandes. Liebenthal fand dabei Fehler von 8 % bei einer Hefnerlampe und von 20 % bei der Pentanlampe. Für die Hefnerlampe faßt er seine Resultate in der Formel zusammen:

$$I = 1{,}049\,(1 - 0{,}0053\,x)\,(1 - 0{,}00072\,x_1) + 0{,}00011\,.(b - 760),$$

wo I die Lichtintensität,
x der Dampfdruck des Wassers im Kubikmeter,
x_1 der Druck des Kohlendioxyds (kann in gut ventilierten Räumen vernachlässigt werden)
und b die Barometerhöhe ist.

Es muß indessen bemerkt werden, daß Wildermann beim Messen der Intensität seiner Lampe mit einer empfindlichen Rubensthermokette diese längere Zeit hindurch auf 1 % konstant fand. Er teilt uns mit, daß die oben genannten äußeren Bedingungen nur mit berücksichtigt werden müssen, wenn eine noch größere Genauigkeit als diese erforderlich ist. Ferner mag bemerkt werden, daß die Luft bei vollkommen geschlossenen Brennern, wie wir sie benutzten, bald nach Beginn rasch mit Feuchtigkeit und Kohlendioxyd gesättigt wird und einen gleichmäßigen Wert annimmt, welcher praktisch konstant ist, wenn man die geringen Quantitäten außen in Betracht zieht. Für abgeblendete Brenner ist die Änderung in der Barometerhöhe nicht von Wichtigkeit, da sie nur als eine geringfügige Änderung im Gesamtdruck betrachtet zu werden braucht.

Die Temperatur des Brenners. — Eine der Hauptfehlerquellen bei Verwendung von Acetylen ist die Bildung von Polymeren aus demselben beim Heißwerden des Brenners, welche ihn dann durch Ausscheidung von Kohlenstoff verstopfen. Für kleine Brenner ist es wesentlich, daß die Flamme nie klein brennt, sondern immer mit ihrer vollen Intensität und dann richtig abgeblendet benutzt wird. Für größere Flammen muß der Brenner mit Wasser gekühlt werden.

1) Eders Jahrb. **1901.** 582.
2) Zeitschr. für Instr.-Kunde **15.** 157. (1895).

2. Die Expositionsapparate.

Die Apparate zum stufenweisen Belichten einer Platte können in zwei Klassen geteilt werden, je nachdem sie eine Intensitäts- oder Zeitskala benutzen, d. h. je nachdem sie den einen Faktor des Ausdruckes $I.T$ variieren und den anderen konstant halten. Wir besprechen die Intensitätsskalen zuerst. Von diesen ist eine der bestbekannten das Warnerkesensitometer, das aus einem Stück Glas besteht, welches mit Quadraten von gefärbter Gelatine bedeckt ist. Auf jedes Quadrat ist eine opake Nummer aufgedruckt und ein jedes läßt in jedem Falle um $^1/_3$ weniger Licht durch als das vorhergehende. Eine andere allgemein bekannte Skala ist die von Spurges Sensitometer,[1]) bei welchem Öffnungen von verschiedener Größe benutzt werden, indem jede zum Beispiel um $2^1/_3$ vergrößert wird, so daß jedes dritte Loch die durchgelassene Lichtmenge verdoppelt. Ein Sensitometer dieser Art ist auch von Dr. Vogel[2]) benutzt worden, welcher auch Intensitätsskalen mit Papier verwendete, bei denen eine zunehmende Anzahl von Papierlagen Verwendung findet.

Papierskalen sind nur für rohe Messungen zu gebrauchen, da Papier im allgemeinen im Licht ein nicht ganz beständiges Material ist und fernerhin ein ungleiches Absorptionsvermögen hat. Eine Intensitätsskala (Rohrphotometer), welche Dr. Luther[3]) benutzte, bestand aus einer Reihe von Röhren, an deren einem Ende sich die Platte, an deren anderem Ende sich ein Stück Papier mit ausgeschnittenen Löchern verschiedener Größe befand; dieses Ende wurde einem gleichförmigen diffusen Licht ausgesetzt. Bezüglich einer ähnlichen Skala siehe auch Dr. H. W. Vogel.[4]) Eine sehr nützliche Intensitätsskala kann man sich leicht herstellen, wenn man eine Normalplatte der Reihe nach länger belichtet, in einem passenden Entwickler entwickelt und dann die Durchlässigkeiten der Niederschläge mit dem Photometer mißt. Wenn man einen nicht schleiernden Entwickler verwendet, können die durchgelassenen Lichtintensitäten leicht berechnet werden.

Der allgemeine Haupteinwand gegen die Intensitätsskalen ist die Nichtanwendbarkeit des Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsgesetzes,[5]) nach welchem die „Insolation“ oder die Exposition gleich dem Produkt aus $I.T$ ist, wo der eine Faktor den andern ersetzen kann. Abney[6]) und andere haben die Abweichungen von diesem Gesetz für photographische Platten dargetan, so daß gegenwärtig ein genauerer Vergleich der Zeit- und Intensitätsskalen im großen Umfange wünschenswert ist.

1) P. J. **1881.** 44; **1885.** 159; **1887.** 64; B. J. **1881.** 96 und 108; ferner Journal of Camera Club **1893.** 60.

2) Phot. Mitt. **1895.**

3) „Umkehrbare photographische Prozesse“, Zeitschr. phys. Chem. **30.** 628. (1899) und Arch. f. wiss. Photogr. V. **2.** 35 u. 59. (1900).

4) Fortschritte der Photogr. 1883; Eders Handbuch. 1. A. S. 412; Vogels Handbuch Bd. II. S. 52—53.

5) Pogg. Ann. V. **96.** 96 u. 373; **100.** 43 u. 481. 1855—1859; **101.** 255; **108.** 193.

6) Proc. of the Royal Soc. 1893; Schwarzschild, Eders Jahrb. **1899.** 457.

Die Zeitskalen können entweder durch kontinuierliche oder durch unterbrochene Exposition hergestellt werden. Die ersteren sind für manche Zwecke sehr wünschenswert (vgl. weiter unten), aber die letzteren sind für die Praxis am leichtesten zu verwirklichen.

So hat Cowan[1]) eine Form von Fallverschluß mit verschieden langen Öffnungen vorgeschlagen, aber das bringt einen durch die Erdbeschleunigung bedingten Fehler hinein, welcher schwer zu kompensieren ist. Die beste Form ist die von Gen. Sebert[2]) beim Pariser Kongreß 1900 vorgeschlagene. Bei ihr wird die Platte von einem Uhrwerkmechanismus mit einer bestimmten Geschwindigkeit vor einer Anzahl von Schlitzen verschiedener Länge vorbeigezogen. Entweder diese Form oder eine andere, bei welcher ein Band mit der Reihe nach längeren Ausschnitten von einem Uhrwerk mit konstanter Geschwindigkeit vor der Platte hergezogen wird, stellt zweifellos die theoretisch beste Sensitometerform vor.

Eine Zeitskala mit unterbrochener Belichtung ist leicht mit einem Sektorrad herzustellen, d. h. mit Hilfe einer Scheibe mit ausgeschnittenen, sukzessive wachsenden Winkelöffnungen, wie sie im Jahre 1840 von Claudet und danach von W. B. Bolton[3]) vorgeschlagen wurde; diese Form wurde von Hurter und Driffield bei ihren wohlbekannten Untersuchungen verwendet, und ebenso von Scheiner[4]) für sein Sensitometer. Bei der Form von Hurter und Driffield sind neun Öffnungen vorhanden und es ist ein jeder Winkel vom Mittelpunkt aus zweimal so groß als der vorhergehende. Dagegen ist bei Scheiners Sensitometer das Winkelverhältnis 1 : 1,27, welches zum Messen des Schwellenwertes oder der geringsten noch sichtbaren Exposition bequem ist, aber nicht dieselbe Reihe von Belichtungen auf der Platte gibt, wie die Form von Hurter und Driffield.

Die Einwände gegen die Belichtungsmethode mit dem Sektorrad sind beträchtlich. In erster Linie besteht die Schwierigkeit, die Winkel ganz genau auszuschneiden; selbst wenn dieses mit der Präzision einer Kreisteilung geschieht, kommen bei den kleineren Winkeln sehr erhebliche Fehler vor. Die von Hurter und Driffield[5]) vorgeschlagenen Methoden versagen bei genauem Arbeiten gänzlich und in jedem Falle sollten die Sektoren nachher kalibriert werden. Da die zufälligen Fehler dieser Belichtungsmethode früher nicht beachtet zu sein scheinen, so sind wohl einige Einzelheiten der Kalibrierung unseres ersten Rades von Interesse. Dieses erste Rad wurde aus einer Metallscheibe hergestellt. Die Teilung wurde nach der Sinusmethode mit einem beweglichen Mikrometer vorgenommen und die markierten Ecken wurden

1) P. J. **1887.** 194 u. 210; B. J. **1880.** 430.

2) Eders Jahrb. **1902,** Uhrwerk zur Messung der Empfindlichkeit photographischer Präparate.

3) „Sensitometrie", im P. J. **1889.** 809 u. 840.

4) J. Scheiner: Universalsensitometer. Zeitschr. für Instr.-Kunde **1894.** 201. Ferner Eder: Sensitometrie photographischer Platten.

5) Photo Miniature, No. 56.

dann sorgfältigst ausgefeilt. Dieses Ausfeilen wurde mit solcher Sorgfalt ausgeführt, daß Herr Holding die mit dem Locher gemachten Punkte genau halbierte. Die Winkel von 180° und 90° wurden nach der 3, 4, 5 Regel hergestellt und als genau angenommen; die Winkel von 45° und 22,5° wurden durch Messen des Sinus kontrolliert, wobei die Längenmessungen mit einem Hilgerschen, verstellbaren Mikrometer ausgeführt wurden, das uns Herr C. E. C. Baly gütigst zur Verfügung stellte; bei den kleineren Winkeln wurde das Rad vor einem Hüfner-Spektrophotometer aufgestellt und mit einem Elektromotor so rasch getrieben, daß das „Flimmern“ verschwand. Die Differenzen in den Beträgen des durchgelassenen Lichtes wurden für zwei aufeinander folgende Winkelpaare gemessen; die Ergebnisse[1]) sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Winkel, deren Differenz gemessen wurde	Verhältnis (a)	Verhältnis (b)	Mittel
0,75°— 1,5°	0,438	0,437	0,4375
1,5 °— 3,0°	0,614	0,602	0,608
3,0 °— 6,0°	0,570	0,575	0,5725
6,0 °—11,0°	0,4805	—	—
11,0 °—22,0°	0,520	—	—

Die Genauigkeit der obigen Kalibrierung ist 1 : 176.
Winkel durch den Sinus gemessen: 45,0° = 45° 48,0°′ = 45,8°
22,5° = 22° 59,3°′ = 23,0°

Tabelle:

	Öffnung	Wirkliche Öffnung	Verhältnis zu 360°
1	180°	180°	0,5
2	90°	90°	0,25
3	45°	45,8°	0,1275
4	22,5°	23,0°	0,0638
5	11,25°	11,96°	0,0333
6	5,625°	5,575°	0,01549
7	2,812°	3,297°	0,00915
8	1,405°	2,003°	0,00556
9	0,703°	0,877°	0,002435

Die drei letzten Winkel zeigen die Fehler, welche bei kleinen Winkeln vorkommen können.

Unser zweites Rad wurde von den Herren Hilger mit der größtmöglichen Genauigkeit hergestellt und der Fehler war kleiner als bei

1) Diese Methode setzt natürlich die Gültigkeit von Talbots Gesetz voraus, nach welchem sich die unterbrochenen Beleuchtungen einfach summieren und denselben Effekt auf das Auge ausüben, wie die gleiche ununterbrochene Belichtung. Talbot, Phil. Mag. V. 321. (1834); Helmholtz, Phys. Optik (1. Ausg.) S. 336; siehe auch Abteilung (4) Photometrie.



der nachfolgenden, photometrischen Kalibrierung, d. h. kleiner als 1 : 176. Die Abbildung siehe Fig. 7.

Eine andere Fehlerquelle ist die Tatsache, daß sich der photographische Effekt für intermittierende Expositionen mit dem Zeitverhältnis der jedesmaligen Beleuchtungsdauer[1]) ändert. Der Effekt wurde innerhalb bestimmter Grenzen folgendermaßen geprüft: vier Platten wurden die gleiche Zeit aber mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, 350—37 Umdrehungen in der Minute, belichtet, dann entwickelt und gemessen.

Die Werte für die Dichten zeigen keinen besonderen, einseitigen Gang, so daß innerhalb dieser Grenzen die Rotationsgeschwindigkeit



Fig. 7.

unwesentlich ist; für die praktischen Bestimmungen wurde sie ziemlich konstant bei 220 gehalten.

Man läßt gewöhnlich das Sektorrad in dem *Photometrier-Raum* vor der Kassette, in der sich die Platte befindet, rotieren, aber diese Methode verursacht fast jedesmal wegen der Reflexe usw. einige Mühe und ist überdies sehr unbequem in der Anwendung, da sie zur Belichtung eine Dunkelkammer notwendig macht.

Wir montierten unser Rad daher in einem Schutzkasten von 30 : 30 cm Größe (Fig. 8, 9 und 10), an dessen Rückseite die Nuten *B* für die Kassette angebracht sind. Die Achse des Rades, die mit einem verstellbaren, konischen Lager versehen ist, trägt eine Reihe von Rollen, *C*, mit deren Hilfe man durch einen kleinen, zum Treiben verwendeten Heißluftmotor verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten hervorbringen kann. Das Rad muß sehr sorgfältig zentriert werden.

Man verwendet zwei Kassetten, die eine für zwei Platten 10,8 : 2,5 cm und die andere für eine Platte 10,8 : 3,8 cm; diese letztere hat zwei Schiebedeckel, so daß man zwei Reihen von Expositionen auf eine einzige Platte bringen kann. In beiden Kassetten wird nur ein schmaler

1) Abney, P. J. 1893—94; Eder, l. c.

Streifen von 0,95 cm Breite belichtet, während man für den Schleier einen kleinen Streifen läßt, wie es bei der Erörterung über das Photometer beschrieben wird.

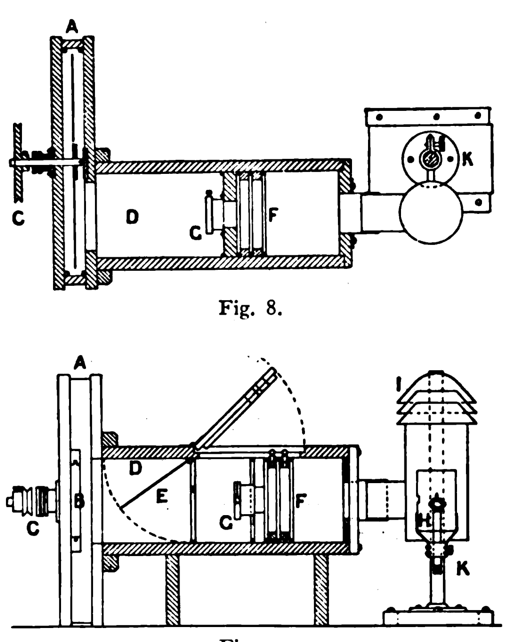


Fig. 8.

Fig. 9.

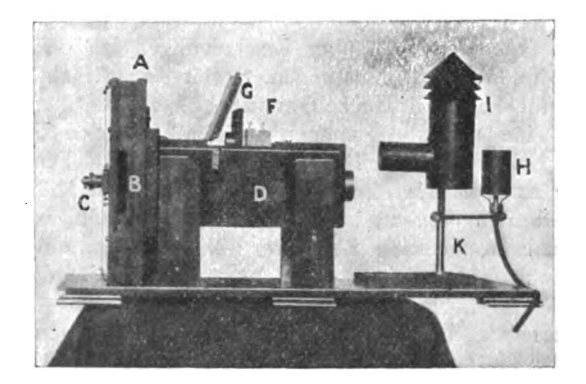


Fig. 10.

Dieser Schutzkasten paßt an eine Kamera *D* 10:10:30 cm. Sie enthält einen Klappenverschluß für die Aufnahmen und die Nute *F* für zwei Kuvetten, durch welche man monochromatisches Licht von beliebiger Farbe herstellen kann, und ebenso sind Nuten angebracht, durch welche man eine gleichmäßig beleuchtete Mattscheibe mit Irisblende

einschieben kann, so daß man die Intensität des einfallenden Lichtes in bekannter Weise ändern kann. Beide Zellen und dieses Diaphragma lassen sich entfernen. Beim Bestimmen der Belichtungszahlen an Platten für den Handel, wird der Schutzkasten mit einem hellblauen Schirm versehen, so daß die spektrale Zusammensetzung des verwendeten Acetylenlichtes fast genau auf diejenige des Tageslichtes reduziert ist, damit die orthochromatischen Platten die gleichen Zahlen liefern, die bei Verwendung von gewöhnlichen Platten das Verhalten bei bedecktem Himmel am Mittag ziemlich gut zum Ausdruck bringen. Die meisten orthochromatischen Platten geben viel zu hohe Belichtungszahlen, wenn diese, wie gewöhnlich, bestimmt werden.

Der oben beschriebene Acetylenbrenner *H* ist allseitig beweglich auf einem Ständer *K* befestigt und in einen lichtdichten, aber gut ventilierten Zylinder mit einer Kappe *I* eingeschlossen: dieser paßt vorn an die Kamera. Da der Brenner nur in kurzer Entfernung von der Platte, etwa $^1/_2$ m, angebracht ist, so muß der Expositionsskala für den Fehler, der durch den Einfallswinkel entstanden ist, eine Korrektur zugefügt werden; dieser Fehler wird, wenn die Anordnung mit der Irisblende und der Mattscheibe eingesetzt ist, recht beträchtlich. Aber man kann ihn leicht bestimmen, wenn man eine Platte ohne Sektorrad belichtet und dann die Dichten genau mißt.

Wir sind Herrn J. F. Holding vom University College für die Sorgfalt, welche er auf die Anfertigung dieses Expositionsapparates verwendet hat, sehr zu Dank verpflichtet.

Der Thermostat.

Um bei Untersuchungen über Erscheinungen bei der Entwickelung oder bei sensitometrischen Messungen, soweit sie sich auf Eigentümlichkeiten der Platte beim Entwickeln beziehen, genaue Resultate zu erhalten, muß eine Methode ersonnen werden, um den Entwickler, die Platten usw. bei konstanter Temperatur zu halten. Dieses kann geschehen, wie es Herr Driffield[1]) gemacht hat, mit Hilfe von großen Bädern mit warmem Wasser, in denen die Entwickelungsschalen stehen, aber man erhält weit bessere Resultate, wenn man sich einen besonderen Thermostaten zum Entwickeln in der jetzt anzugebenden Weise zusammenstellt.

Ein Thermostat besteht aus einem großen Gefäß mit Wasser, das mit Hilfe eines Rührers in beständiger Bewegung gehalten wird, und mit Hilfe einer Heizquelle, die durch einen meist mit Quecksilber gefüllten Regulator selbsttätig reguliert wird, auf konstanter Temperatur erhalten wird. Eine sehr ausführliche Erörterung über Thermostate findet sich in Ostwald-Luthers „Physiko-chemischen Messungen."

Um konstante Resultate zu erhalten muß natürlich der Entwickler in regelmäßiger Bewegung erhalten werden, und, da es sehr unpraktisch

1) P. J. 1903. Jan.

ist, dieses in einfacher Weise in flachen Schalen zu bewirken (obwohl wir eine Methode gefunden haben, flache Schalen beim Arbeiten im großen zu benutzen), so ließen wir die Platten beim Entwickeln in aufrechter Stellung in senkrechten röhrenförmigen Gefäßen rotieren.

Bei unseren ersten Versuchen hatten wir außerordentlich viel Mühe den vollständigen und dichten Schleier, der entstand, zu verhüten und geben daher folgende Reihe von Bedingungen zur Vermeidung eines Schleiers:

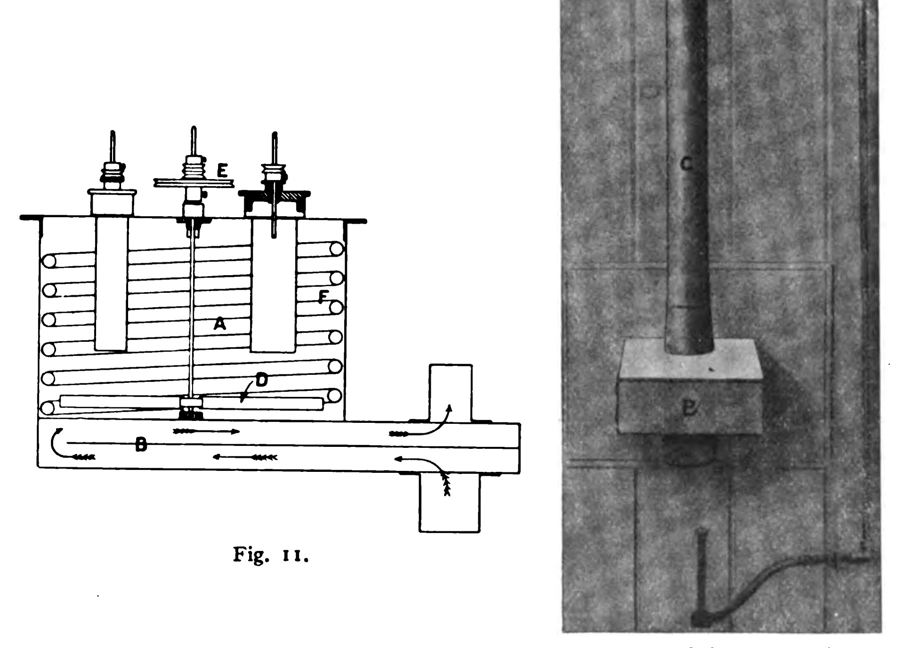


Fig. 11.

Fig. 12. — Abzug außerhalb des Arbeitsraums.

1. Die Flammengase vom Heizbrenner dürfen überhaupt nicht in die Dunkelkammer gelangen;

2. Es darf der Wasserdampf im Thermostaten durchaus nicht an die Platten gelangen;

3. Es darf außer in Form von Lot, bei welchem die Zusammensetzung so gewählt ist, daß keine Störungen entstehen, gar kein Zink oder Blei am Thermostaten Verwendung finden;

4. Die Behälter für den Entwickler müssen von Glas sein und lichtdichte Deckel haben;

5. Die Plattenhalter müssen von Hartgummi sein. Dieses ist die einzige Substanz, die wir für praktisch fanden; natürlich würde es auch Glas tun und vermutlich auch Silber oder Platin, aber Hartgummi ist weit einfacher;

6. Die Rotationsgeschwindigkeit muß sehr gering sein; dreißig Umdrehungen in der Minute ist vollkommen genug.

In dem folgenden Thermostaten sind, wie man sieht, alle diese Bedingungen erfüllt. Er ist von Herrn A. D. Cowper, F. C. S., vom University College, nach unseren Angaben gezeichnet und von Herrn J. F. Holding, dem Mechaniker des Laboratoriums, ausgeführt, dem wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

Der Thermostat besteht aus einem großen kupfernen, innen verzinnten Gefäß *A* (Fig. 11) mit einem Wasserinhalt von etwa 45 l und ist von einem zweiten Gefäß *B* umgeben, welches den Heizapparat bildet. Dieses zweite Gefäß ist so gelagert, daß die heißen Gase vom Brenner unter dem Boden des Thermostaten herstreichen und dann durch eine lange Leitung *C* (Fig. 12) in die Außenluft gelangen. Dieses

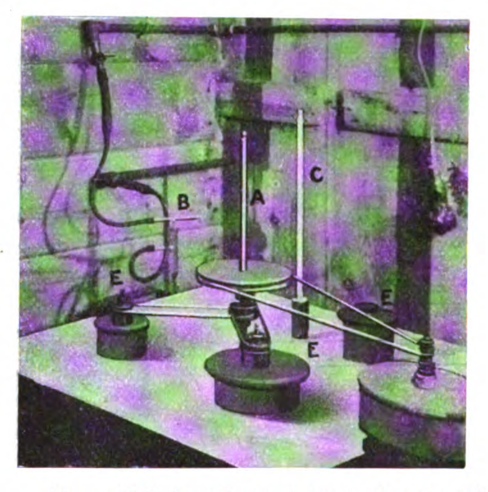


Fig. 13. — Oberer Teil des Thermostaten in der Dunkelkammer.

A Rührer. *B* Regulator. *C* Thermometer. *D* Oberer Teil der Entwicklungsfäße.

zweite Gefäß ist so ausgeführt, daß man es durch die Wand der Dunkelkammer führen kann, so daß sich der Brenner und die lange Leitung außen im Laboratorium befinden. Das Gas für den Brenner passiert zuerst den bekannten Quecksilberregulator von Reichart, und geht dann durch die Wand zum Brenner, so daß der Brenner vom Regulator im Thermostaten reguliert wird.

Die Durchmischung des Wassers wird mit Hilfe eines großen vierflügeligen Rührers *D* (Fig. 11) gesichert, welcher mit der unteren Spitze in einem Lager am Boden des Thermostaten steht und auch durch den Deckel des Apparates geht; er wird mit Hilfe einer Rolle *E* durch eine Kraftquelle getrieben. Am Stiel des Rührers sind auch noch andere Rollen befestigt, durch welche Platten rotiert werden können.

Ein sehr großes ringförmiges Röhrensystem *F* (Fig. 13) läuft innen rings um den Thermostaten, so daß man zum Kühlen leicht durch den ganzen Apparat kaltes Wasser laufen lassen kann; Hähne zum Füllen

und Entleeren, sowie ein Wasserstandsrohr sind ebenfalls vorgesehen, während sich im Deckel Öffnungen für den Wasserzufluß, den Regulator und für ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Thermometer befinden.

In den Deckel, der gut schließen muß, sind becherglasförmige Metallgefäße eingelassen, die in das Wasser eintauchen und entsprechend den zwei verwendeten Plattengrößen in zwei Größen angefertigt sind (Fig. 14).

In diese Metallgefäße lassen sich kleine Bechergläser einschieben, welche die Entwickelungsflüssigkeiten enthalten.

Es fand sich, daß man für die Platten 2,5 : 10,8 cm ein Becherglas von 100 ccm Inhalt für den Entwickler verwenden muß, während für die Platten 3,8 : 10,8 200 ccm nötig sind.

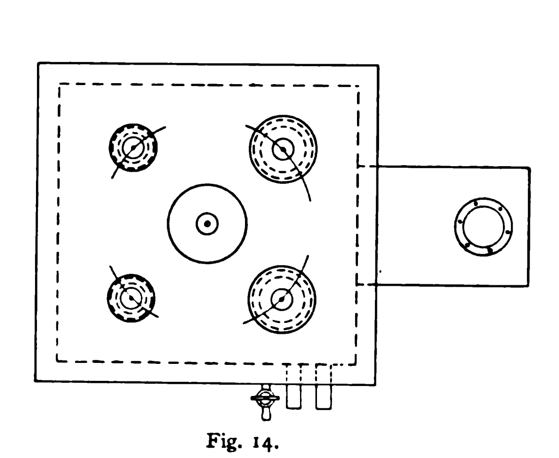


Fig. 14.

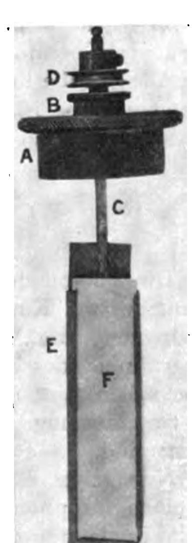


Fig. 15.

Oben in die Öffnungen dieser Metallgefäße sind die Deckel *A* von Hartgummi eingepaßt (Fig. 15), die mit einem metallenen Träger *B* versehen sind. Diese tragen eine Welle *C*, welche unten am Boden einen Spalt und oben eine kleine Rolle hat.

In den Spalt dieser Welle wird der Plattenhalter *E* hineingesteckt, der aus einem, unten am Boden und an den Seiten (mit Hilfe von heißem Wasser) umgebogenen Stück Xylonit besteht und in den die Platte *F* von oben eingelassen werden kann, bevor er in den Spalt gesteckt wird.

Es ist gut, wenn man enge und weite Spalte an der Welle hat, da man dann entweder einen einzelnen Plattenhalter verwenden oder auch zwei mit dem Rücken gegeneinander hineinbringen kann. Auch ist ein Plattenhalter mit sehr flachen Seiten recht nützlich, so daß man die Platte rasch herausnehmen kann, wenn beim gleichzeitigen Entwickeln zweier Platten die eine länger als die andere im Bad bleiben soll.

Am besten eignet sich zum Treiben der kleinen Plattenrollen von der mittleren Rolle aus eine Treibschnur von rundem Gummiband; alle kleinen Rollen sollten von der Rolle in der Mitte gleich weit entfernt sein, wie es in Fig. 14 gezeichnet ist.

Das Verfahren beim Entwickeln ist folgendes: — Ein Gefäß wird mit destilliertem Wasser und ein anderes mit dem Entwickler[1]) gefüllt; sie bleiben 20 Minuten im Thermostaten, damit sie seine Temperatur annehmen (bei dem unserigen waren es 20° C.). Nach Verlauf dieser Zeit wird die Platte in ihren Halter gebracht, welcher dann in einen Spalt an der Welle gesteckt wird. Sie rotiert zwei Minuten in destilliertem Wasser, darauf die gewünschte Zeit im Entwickler und schließlich wieder eine Minute lang in destilliertem Wasser und wird dann fixiert.

Eine kleine elektrische Lampe mit rotem Stoffbezug ist beim Arbeiten am Thermostaten sehr bequem.

Alle Zeitbestimmungen sollten mit einer Arretieruhr ausgeführt werden, und es ist ratsam, sie nur für diesen Zweck zu verwenden, da sie hierbei sehr in Anspruch genommen wird.

Photometer.

Die Photometer können je nach dem Zweck, dem sie zu dienen haben, in zwei Klassen eingeteilt werden. Zunächst sind es die „Bankphotometer" zum Vergleichen der Intensitäten von Lichtquellen, wie sie sich während des Fortschrittes der Beleuchtungstechnik entwickelt haben. Diese sollen hier nicht erörtert werden.[2]) Ferner sind es diejenigen, die zur Messung der Lichtabsorption durch verschiedene Medien bestimmt sind.

Nun zeigte es sich, als wir diese Art von Apparaten durchsahen, um einen für photographische Messungen geeigneten auszusuchen, daß die in England für Dichtemessungen benutzten, gewöhnlich nur modifizierte Bankphotometer waren, und daß die weitaus beste Form eines Absorptionsphotometer diejenige war, welche für physiologische und für physiko-chemische Untersuchungen benutzt wird.

Wir können für unsere Erörterung die Absorptions-Photometer in folgende Klassen einteilen:

α) Modifizierte Bankphotometer;

β) Mikrophotometer;

γ) Spektrophotometer;

δ) Automatische Photometer, d. h. Photometer, in denen die Registrierung durch irgend einen empfindlichen Apparat, wie das Bolometer usw., bewirkt wird.

α) Wie oben erwähnt, ist die erste hier angeführte Klasse allgemein in England für Dichtemessungen photographischer Platten benutzt worden.

---

1) Betreffs eines Normalentwicklers vergl. P. J. **1903.** Juli.

2) Man vergl. irgend ein Hauptwerk über Photometrie, z. B. J. Dibden, Photometrie.

So verwendete im Jahre 1877 Kapitän Abney einen Rumfordschirm als Indikator und verkleinerte das Licht mit einem rotierenden Sektor. Er hat seine Methode verschiedentlich[1]) verbessert; ebenso verwendete er zur Verringerung der Intensität einen geschwärzten Keil. Hurter und Driffield griffen in einer Kritik dieser Methode sowohl die Benutzung eines Papierschirmes als die des rotierenden Sektors[2]) an. Eine weitere Modifikation von Abneys Methode, welche auch die Benutzung von nur einer Lichtquelle einschließt, wurde von Chapman Jones mit seiner Opazitätswage vorgenommen.[3])

Statt des Rumfordschen Schattenindikators kann auch der von Bunsen vorgeschlagene Fettfleck Verwendung finden, und wurde von Hurter und Driffield[4]) für ihr wohlbekanntes Photometer angenommen.

Allgemein kann eingewendet werden, daß alle diese Formen unbequem und vergleichsweise ungenau sind (3—7 $^0/_0$); keine der obigen Methoden wird jetzt bei einem genauen Bankphotometer mehr verwendet und der Gebrauch von zwei Lichtquellen schließt eine unnötige Fehlerquelle in sich. Bei einer Erörterung der Grundsätze der Photometrie, und besonders bei der Bewertung des rotierenden Sektors, sollten die klassischen Abhandlungen von Lummer und Brodhun zu Rate gezogen werden.[5])

Auf Photometer und Spektrophotometer unter Verwendung des Lummer-Brodhunschen Körpers bezügliche Angaben finden sich in dem Literaturnachweis.

Simmances und Abadys neues Flimmerphotometer bildet vielleicht die beste Form des Bankphotometeraufsatzes, ist aber für Messungen photographischer Platten noch nicht benutzt worden.[6])

β) Photometer, die ein Mikroskop verwenden, verlangen einige Beachtung, da sie besonders von Dr. J. M. Eder,[7]) der ein Hartmannsches Instrument gebrauchte, für photographische Messungen verwendet wurden. In einem solchen benutzt man zwei Mikroskop-Objektive und bringt die Felder durch einen Lummer-Brodhunschen Körper nebeneinander; das mittlere Feld wird von einer Normal-Dichteskala ausgefüllt, das äußere von der zu messenden Dichte. Irgend ein

1) Eders Jahrb. **1888.** 461; siehe ebenso die Bemerkung von Dr. Stole. Abney, „Bemerkungen über Sensitometrie", B. J. **1882.** 243. Abney, „Über Dichtemessungen photographischer Platten", P. J. **1887.** 38. B. J. **1882.** 64. Abney, Journal of the Camera Club **4.** 191; ebenso W. de W. Abney, Instruction in Photography.

2) J. S. C. J. **10.** 725 (1890); desgl. ebenda S. 722 (Abney); Hurter und Driffield, ebenda **11.** 98 (1901).

3) P. J. **1895** und die verbesserte Form, P. J. **1898.**

4) J. S. C. J. **10.** 455. (1890); vergl. auch Photo Miniature, Bd. V, No. 56, S. 368ff. „Kritik" von Abney s. oben; ebenso J. C. S. J. **1891.** 18 und Entgegnung von H. und D., S. 20.

5) Zeitschr. f. Instr.-Kunde **9.** 41 u. 61 (1889); **10.** 119. (1890); **12.** 41 und **16.** 299. (1896).

6) Simmance u. Abady, Philos. Magaz. **1904.** April.

7) System der Sensitometrie photographischer Platten, übersetzt v. Ed. Belin, S. 14. Eders Jahrb. **1899.** 106.



Fehler im Originalmuster verdirbt die anderen Messungen, und dabei ist noch, weil die Skala diskontinuierlich ist, eine sehr große Zahl von Stufen notwendig; Messungen zur Darlegung der Genauigkeit des Apparates sind nicht ausgeführt worden.

J. Königsberger[1]) hat ein Mikrophotometer mit einigen Neuerungen beschrieben; es besteht aus einem Polarisationsmikroskop, vor dessen Objektiv sich eine Platte von isländischem Doppelspat und ein Thompsonsches Doppelprisma befindet, so daß das außerordentliche Bild der einen Öffnung sehr nahe bei dem ordentlichen der anderen liegt; zum Ausgleich der Helligkeitsunterschiede werden die Interferenzerscheinungen einer Savartschen Platte benutzt, wobei die Verringerung der Lichtintensität mit Hilfe eines zweiten Thompsonschen Polarisationsprismas bewirkt wird.

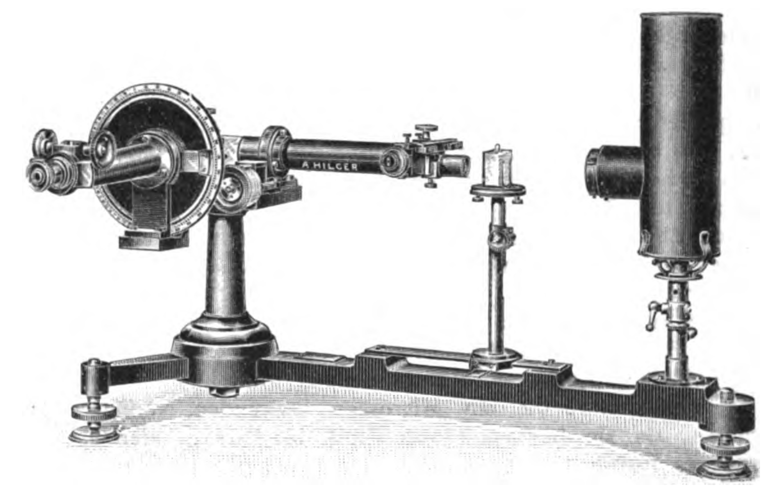


Fig. 16.

Ein Einwand gegen die Mikrophotometer zu photographischen Arbeiten ist die Kleinheit des zur Beobachtung kommenden Negativstückes; obgleich dieses für einige Arbeiten z. B. für die Sternphotometrie ein Vorteil sein mag, so trifft dieses doch schwerlich für die Sensitometrie zu, wo kleine örtliche Abweichungen in den Platten Fehler verursachen würden.

Differential-Spektrophotometer.

γ) Dieses sind die Formen, welche sich für physiologische und physiko-chemische Untersuchungen entwickelt haben.[2]) Zwei Teile eines Spektroskop-Spaltes, der von einer Lichtquelle beleuchtet wird, werden

1. Zeitschr. f. Instr.-Kunde **21.** 129. (1901) und die Zufügung des Spektroskopes, ebenda **22.** 129. (1902).

2) Betreffs einer allgemeinen Auseinandersetzung über Instrumente und Methoden der Spektrophotometrie siehe Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, und G. und H. Krüss, Quantitative Kolorimetrie und Spektrophotometrie.

durch eine Prismenanordnung in optischen Kontakt[1]) gebracht. Die Intensität der einen Spalthälfte wird durch die zu messende Absorption verringert, die der anderen aber in irgend einer meßbaren Weise, wie etwa mit Hilfe eines Verschlußspaltes (Vierordt) oder durch Polarisationsprismen (Zöllner, Glan, Hüfner usw.).

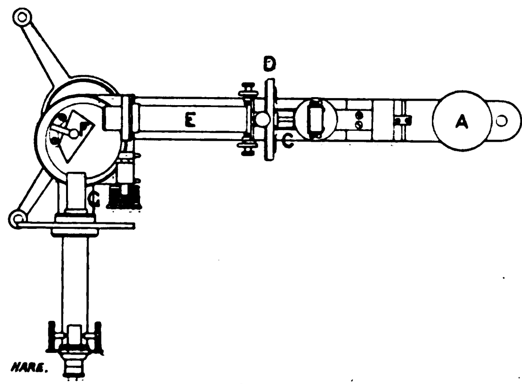


Fig. 17.

Die beste optische Anordnung, die zwei Felder zusammen zu bringen, ist wohl der Hüfner-Albrecht-Rhombus[2]), und wir haben eben dieses Hüfnersche Spektrophotometer mit verschiedenen Änderungen ange-

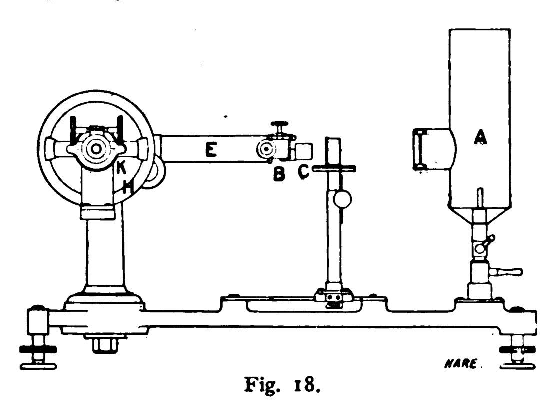


Fig. 18.

nommen (Fig. 16). Es wird ein Auer-Brenner *A* (Fig. 17 u. 18) verwendet, dessen Licht durch einen Hüfner-Albrecht-Rhombus *B* geht, bevor es den Spalt des Spektroskopes trifft. Vor der unteren Hälfte des Albrecht-Rhombus steht ein kleiner polarisierender Nikol *C* und die zu messende Absorption bedeckt die obere Hälfte; außerdem kann vor der

---

1) Die gesamte Grundlage der Photometrie beruht darauf, daß man die beiden zu vergleichenden Felder so nahe als möglich zusammen bringt, so daß man das Vermögen des Auges, Kontraste wahrzunehmen, bis zur äußersten Grenze ausnutzen kann.

2) Zeitschr. f. physiol. Chem. III, 562 ff. Siehe auch die Figur weiter unten.

oberen Hälfte durch eine Zahntriebverstellung mit Skala ein Rauchglaskeil D bewegt werden, welcher die durch die polarisierenden Prismen bedingte Absorption zu kompensieren gestattet. Es ist klar, daß wir am Spalt unmittelbar nebeneinander zwei Felder haben, von denen das obere (die Stellungen der Felder werden durch das Prisma vertauscht) polarisiert, sonst aber unvermindert ist, während das untere durch die zu messende Absorption verdunkelt ist. Nach dem Passieren des Kollimators E und des Zerstreuungsprimas F, gehen die Strahlen, welche beide Felder beleuchten, durch einen Analysator G, der um seine Achse gedreht werden kann, wobei die Drehung an einer Kreisteilung mit einem Nonius gemessen werden kann. Dann gehen sie durch das Fernrohr des Spektroskopes, wobei die Felder in ihrer Stellung wiederum optisch vertauscht werden, so daß das Feld wieder oben ist, das durch die zu messende Absorption verdunkelt ist.

Zur Ausführung der Messungen wird die Kreisteilung des Analysators, nachdem die Nikols genau parallel gestellt sind, auf Null gestellt und die geringe durch die Nikols hervorgerufene Absorption mit Hilfe des Rauchglaskeils ausgeglichen. Die zu messende Absorption wird dann vor den oberen Teil des Spaltes gebracht und die Intensität des nicht geänderten Feldes mit Hilfe des Analysators verändert, bis beide Felder gleiche Helligkeit zeigen.

Ferner mag erwähnt werden, daß für Dichtebestimmungen, bei denen die Unterschiede in den Dichten sehr groß sind, die Intensität des gesamten verwendeten Lichtes mit Hilfe des Spaltes am Spektroskop eingestellt werden kann, so daß man die günstigste Feldintensität verwenden kann. Diese Intensität, welche für verschiedene Beobachter etwas verschieden ist, läßt sich nach einiger Übung leicht finden.

Numerischer Ausdruck der Resultate. — Die Intensität des Lichtes, das durch gekreuzte Nikols geht, ist proportional dem Quadrat des Kosinus des Winkels zwischen ihnen, das heißt: wenn man die Angaben von Hurter und Driffield benutzt,[1])

$$\text{ist die Durchsichtigkeit } T = \cos^2 \vartheta$$

$$\text{die Undurchsichtigkeit } O = \frac{1}{\cos^2 \vartheta}$$

$$\text{und die Dichte } D = -\log_{10} \cos^2 \vartheta$$

Es folgt daraus, der Fehler in der Dichte für irgend einen gegebenen Fehler im Drehungswinkel ist

$$\frac{dD}{d\vartheta} = d(-\log \cos^2 \vartheta) = 2 \operatorname{tang} \vartheta,$$

daher ist der verhältnismäßige Fehler:

$$\frac{dD}{D} = \frac{-2 \operatorname{tang} \vartheta \cdot d\vartheta}{\log \cos^2 \vartheta}$$

Für Berechnungen konstruiert man sich eine Tabelle der entsprechenden Werte von $D = -\log \cos^2 \vartheta$ und von ϑ, dem Drehungswinkel.

1) Siehe auch Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. **1899.**

Der Apparat als Spektrophotometer.

Obwohl im allgemeinen monochromatisches Licht für Dichtebestimmungen bei photographischen Platten nicht wesentlich ist, so sind doch die spektroskopischen Messungen in der photographischen Wissenschaft so zahlreich und verschiedenartig, daß die spektrale Justierung des Apparates doch sehr nützlich und wichtig ist. Wir werden hier die optischen Einrichtungen am Hüfner-Photometer beschreiben, wie sie von uns modifiziert und von Herren A. Hilger gezeichnet und konstruiert wurden, deren Leiter, Herrn Twyman, wir an dieser Stelle unsere große Verbindlichkeit für das Interesse und Geschick, welches er bei dieser Arbeit zeigte, ausdrücken möchten.

Der *Spalt* war wie gewöhnlich an genauen Instrumenten eingerichtet; seine Breite ließ sich an der Trommel der Mikrometerschraube ablesen.

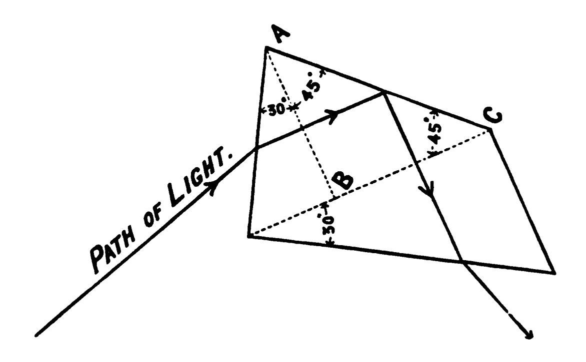


Fig. 19.

Wie oben auseinander gesetzt wurde, ist es für Dichtemessungen von großer Bedeutung, daß man die Intensität des benutzten Feldes regulieren kann.

Das Zerstreuungsprisma. — Bei der früheren Form des Apparates wurde ein gewöhnliches Prisma benutzt, das mit minimaler Ablenkung eingesetzt war, und die Bewegung durch das gesamte erhaltene Spektrum wurde durch Drehung des Spektroskop-Fernrohres um die Achse des Prismas bewirkt. Die Stellung des Feldes im Spektrum wurde durch einen Zeiger angezeigt, der sich über einen geteilten Kreisbogen bewegte. Bei der verbesserten Form wird ein Hilgersches Prisma mit konstanter Ablenkung (Fig. 19) benutzt, welches selber drehbar ist, während das Fernrohr senkrecht zum Kollimator dauernd befestigt ist. Dieses Prisma kann betrachtet werden als bestehend aus zwei Prismen von 30° und aus einem dritten Prisma, dessen rechter Winkel gegenüber der Hypotenuse liegt, an der das Licht nach innen reflektiert wird, wie es in der Figur gezeichnet ist. Das Prisma ist indessen aus einem Stück gemacht. Der Kollimator und das Fernrohr sind dauernd rechtwinklig zueinander befestigt und man kann den Teil des Spektrums in der Mitte des Ge-

sichtsfeldes vom Fernrohr sehen mit einer Zerstreuung, die derjenigen eines Prismas von 60° gleich ist, das für den besonderen Teil des Spektrums mit geringster Ablenkung befestigt ist. Der Übergang von dem einen Teil des Spektrums zum anderen wird durch Drehung des Prismas bewirkt, und es muß hervorgehoben werden, daß die obige Feststellung betreffs der Dispersion *für jeden Teil des Spektrums richtig ist, wenn er in die Mitte des Gesichtsfeldes kommt.* Die Ablesungen auf der Trommel der Zahnradübertragung (Fig. 17) sind direkt in Wellenlängen gegeben. (Siehe weiter unten die Bestimmung der Wellenlängen.)

Der Spalt am Okular. — Zur Isolierung eines beliebigen Teiles des spektralen Feldes befindet sich vorn am Okular des Fernrohrs eine besondere Anordnung. Diese besteht aus zwei in einer Nute gleitenden Blättchen, deren Kanten schwach gekrümmt sind, damit sie sich der Krümmung einer Spektrumlinie anpassen, wie sie durch die prismatische Verzerrung entsteht. An der Nute befindet sich oben eine Skala, so daß die Entfernung zwischen den Blättchen abgelesen werden kann. (*K*, Fig. 18.)

Spektrophotometrischer Trog. — Für Messungen der Absorption von Flüssigkeiten wird eine kleine Schulze-Zelle aus optisch planem Glase benutzt. Die Weite der Zelle ist 11 mm. Wenn ein Schulze-Körper, der ein Stück homogenes, optisch gearbeitetes Glas ist, unten in die Zelle gebracht wird, so daß er 10 mm der Zelle füllt, so können wir die durch eine Flüssigkeitsschicht von 10 mm hervorgerufene Absorption messen. Wenn ein 11 mm dicker Schulze-Körper, der die Zelle vollständig ausfüllt, unten hin und ein 10 mm dicker Körper oben hingelegt wird, so haben wir eine 1 mm dicke Schicht.

Spektroskopische Messungen.

Wellenlänge. — Der Apparat kann zur Bestimmung von Wellenlängen direkt in 10 Ångström-Einheiten benutzt werden.

Absorptionsspektren. — Sowohl die Breite der Absorptionsbänder als auch die Gesamtabsorption im ganzen Spektrum lassen sich bequem messen. Die Verwendung für farbige Schirme usw. ist klar.

Kalibrierung des Okularspaltes. — Diese geschieht durch Einstellen einer Spektrumlinie (Na z. B.) auf die Kante der rechten Scheidewand, wenn sie auf Null steht, und durch nachheriges Bewegen der Kante über die Skala um den gewünschten Betrag, sowie durch nochmaliges Einstellen der Spektrumlinie. Die entsprechenden Werte der Okular- und der Wellenlängen-Skalen, die für verschiedene Teile des Spektrums bestimmt werden müssen, ermöglichen die Aufstellung einer Kalibrierungs-Tabelle.

Die wesentlichsten Punkte bei genauen spektrophotometrischen Messungen sind ein reines Spektrum[1]) und ein möglichst enger Okularspalt.[2])

1) Über die Beziehung zwischen der Reinheit des Spektrums und der Breite des Kollimatorspaltes siehe: Encyclopedia Britannica, Art. „Spectroscopy", 10. Ausg.

2) Betreffs einer sehr vollständigen Erörterung der Spektrophotometrie und der Fehlerquellen siehe Martens: „Eine neue Form von Königs Spektrophotometer"; Drudes Ann. der Physik **1903**.

Andere auf ähnlichen Grundlagen beruhende Spektrophotometer sind die von Glan, Gouy und das von König, welches bereits erwähnt wurde. (Vergl. auch den Literaturnachweis am Schluß.)

Eine wichtige Änderung von Dr. H. Simon gestattet die Fortsetzung der spektrophotometrischen Messungen bis ins Ultraviolett. Diese besteht darin, daß man vor das Okular eine Anordnung zum Photographieren des Spektrums und folglich auch zur Messung der Dichten [1]) bringt.

δ) *Automatische Photometer.* — Ein vom Auge und von dessen physiologischen und psychologischen Fehlerquellen unabhängiges Photometer wäre natürlich zum genauen Arbeiten sehr erwünscht. Unglücklicherweise ist gegenwärtig noch kein genügender Ersatz gefunden worden. Bisher sind die Selenzelle, die Thermokette oder das Bolometer sowie für ultraviolettes Licht die Art der Entladung eines Elektroskopes durch eine polierte Metalloberfläche benutzt worden. Von diesen hat sich bisher die Thermokette am besten bewährt und wird wohl angenommen werden können, zumal sie auch im Ultravioletten benutzt werden kann.[2]) Betreffs allgemeiner Angaben sei auf den Literaturnachweis verwiesen.

Die Halter zum Spektrophotometertisch.

Da das Hüfnersche Spektrophotometer bisher noch nicht zur Messung der Dichten photographischer Platten verwendet worden ist, mußten wir zur Isolierung der zu messenden Stücke einen geeigneten Halter ausarbeiten.

Wir haben drei verschiedene Arten von Objekttischchen konstruiert, welche oben auf die Gleitpfeiler an Stelle des Halters für die Schulze-Zelle passen.

Mit diesen drei Tischchen können wir:

1. die Dichten sensitometrischer Platten messen;

2. die Intensitäten zweier Lichtquellen durch das ganze Spektrum vergleichen, und

3. die reflektierende Kraft von Oberflächen vergleichen z. B. der Oberfläche photographischer Platten für irgend einen Teil des Spektrums.

Wir haben auch eine Erweiterung an dem Photometertischchen für Messungen sehr hoher Dichten angebracht;[3]) wir erhalten ferner, wenn wir vor dem Prisma mit konstanter Ablenkung ein Paar Prismen von 30^0 aufstellen, ein einfaches Reflektionsprisma ohne Zerstreuung, mit Hilfe dessen man das Photometer bei heterogenem Licht an Stelle des Spektrumlichtes zu allen obigen Zwecken benutzen kann d. h. es kann als gewöhnliches Photometer zum Vergleichen von Helligkeiten benutzt werden.

Anordnungen zum Messen der Dichten sensitometrischer Platten. (Fig. 20 und 21.)

Die Platten werden durch kleine Federn an einem Träger *A* befestigt, der durch einen anderen gleitet. Dieser hat einen Federanschlag

1) Eders Jahrb. **1878.** 38; **1898.** 10.

2) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. **I.**

3) Siehe unten.

B, der in eine Reihe von neun Schlitzen *CC* einschnappt, die 1 mm voneinander entfernt angebracht sind und der auf der Platte während der Exposition hervorgerufenen Reihe von Dichten entsprechen.

Dieser Träger wird dann auf einer Obenplatte vor einer rechteckigen Öffnung eingestellt, deren Seiten mit Hilfe der kleinen, von den feinen Schrauben *EE* regulierten Schieber *DD* und von oben mit Hilfe eines Schieberverschlusses *F* von oben nach unten eingestellt werden können.

Wenn eine Dichte in ihrer Stellung ist, so ist alles in Ordnung, da sie alle zusammen eine gemeinschaftliche Führung haben. Es ist ratsam an dem Tischchen 10 cm auszuschneiden, so daß man hinter der Dichteskala selbst 1 mm Raum hat zum Einstellen des Kompensations-Keiles vom Spektrometer mit dem Analysator auf O^0. Dieses gestattet die Einstellung bei eingeschobener Platte vorzunehmen.

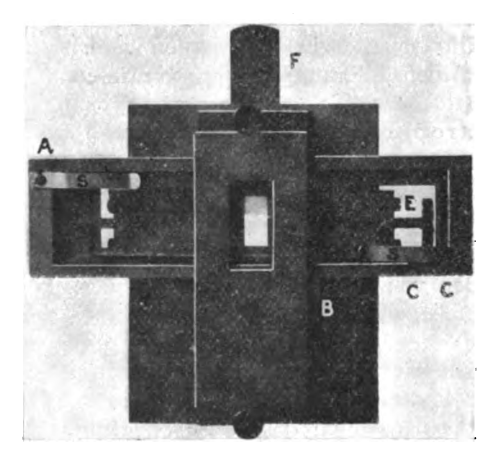



Fig. 20.

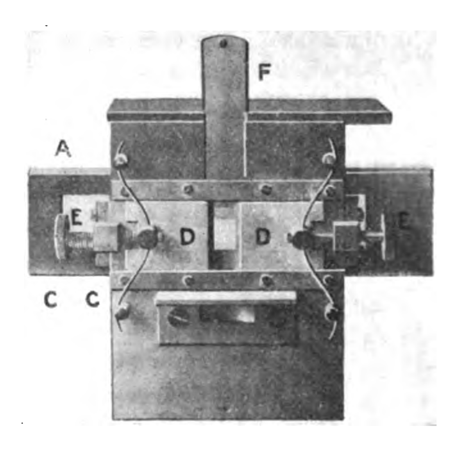


Fig. 21.

Man muß von diesen Trägern zwei Größen haben, die eine für die Platte zu 2,5 cm und die andere für die zu 3,8 cm; der Träger für die Platten zu 3,8 cm muß sich auch umdrehen lassen.

Nun muß man bei Plattenmessungen gewöhnlich sehr hohe Dichten messen, aber es ist außerordentlich schwierig, einen Apparat herzustellen, in welchem zerstreutes und elliptisch polarisiertes Licht weniger als $\frac{1}{10\,000}$ des einfallendes Strahles beträgt, und doch würde dieser Betrag bei der Dichte 3 einen Fehler von 3 % verursachen.

Wir haben daher den einfachen aber außerordentlich nützlichen Plan verfolgt, vorn über den vorderen Nikol ein Filter mit einem künstlich hergestellten neutralen Ton zu streifen, das eine sehr genau gemessene Dichte von etwa 2,0 hat.

Bei sehr hohen Dichten wird diese Kappe auf den Nikol gesetzt und seine Dichte zu der aus der Winkelablesung berechneten hinzugefügt. Dieses gestattet uns Dichten bis zu 4,5 zu messen.

Beim Konstruieren der Kurven haben Hurter und Driffield gewöhnlich die Dichten nichtexponierter Teile der Platte gemessen und diese durchweg von der gemessenen Dichte abgezogen. Dr. Eder hat denselben Weg eingeschlagen.

Da wir aber ein Differentialphotometer verwenden, haben wir unsere Kassetten an dem Expositionsapparat so eingerichtet, daß sie längs des Streifens der Dichteskala einen nicht exponierten Streifen liefern, welcher als klares Glas zum Vergleich dient. Der schleiernde Streifen wird auf diese Weise automatisch kompensiert und wird von dem Teil der Emulsion genommen, welcher der exponierten Dichte zunächst liegt.

Alle Dichten werden im hellen Grün gemessen, als der Lage des Maximums der sichtbaren Helligkeit; die Opazität nicht exponierter Platten wird dagegen für das Blauviolett gemessen, also im Maximum der Empfindlichkeit.

Über den wahrscheinlichen Fehler beim Arbeiten mit dem Spektrophotometer.

Die folgende Methode zur Berechnung des Fehlers des Spektrophotometers verdanken wir der gütigen Mitteilung von Herrn Dr. L. N. G. Filon, vom University College.

Man nimmt von vier Ablesungen die Differenzen zwischen je einem Paar und findet so die mittlere Differenz. Dieser Wert ist annäherungsweise derselbe wie der Fehler des Mittels zum Quadrat, und die Methode erfordert nicht die Kenntnis des wirklichen Mittels und kann daher für eine kleine Anzahl von Messungen benutzt werden.

Dieser Wert mal $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist der wahrscheinliche Fehler für eine einzelne Ablesung.

Wenn z. B. der mittlere Winkel $84{,}3^0$ ist, $D = -\log \cos^2 \vartheta = 2{,}01$,

wobei die Ablesungen sind	84,4	84,4	83,9	84,4	
und die Dichten	2,022	2,022	1,948	2,022	
so ist Δ	0,074	0,074	0,074	Mittel $\Delta = 0{,}037$	

Wahrscheinlicher Fehler = 0,026. Wahrscheinlicher %Fehler = 1,27.

Bei jeder Dichte wurden aufs Geratewohl vier Reihen von Ablesungen herausgegriffen, um den wahrscheinlichen Fehler zu berechnen.

So haben wir bei der Dichte $D = 1{,}640$:

Dichte	Wahrscheinl. Fehler in %
1,640	0,43
1,680	0,39
1,630	0,52
1,630	0,67
	Mittel 0,50 %



Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Dichte	Wahrscheinl. Fehler	in %
1,645	0,0082	0,50
1,380	0,0097	0,70
1,190	0,00475	0,40
0,940	0,0068	0,68
0,690	0,00468	0,68
0,490	0,00495	1,01
0,390	0,00825	2,11
0,125	0,00592	4,73

Diese Zahlen geben einen ungefähren Begriff von dem wahrscheinlichen Fehler in Prozenten bei einer einzelnen Ablesung.

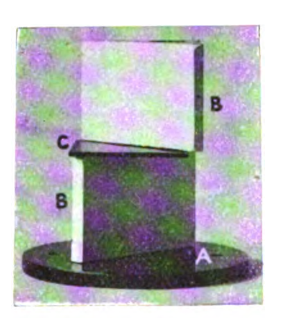


Fig. 22.

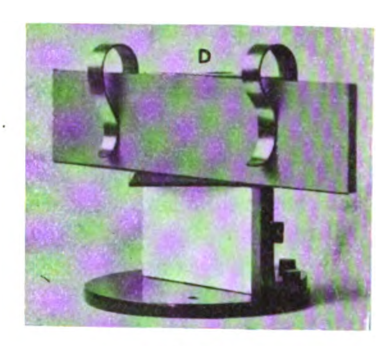


Fig. 23.

Sie mögen als größte prozentische Fehler betrachtet werden, da sie unter den ungünstigsten Annahmen gefunden wurden; häufig ist die Genauigkeit weit größer.

Wenn mehr als eine Ablesung gemacht wird, ändert sich der wahrscheinliche Fehler umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel der Zahl der gemachten Ablesungen.

Um die Intensitäten von zwei Lichtquellen über das ganze Spektrum zu vergleichen, wird der Plattenhalter durch einen Ständer *A* (Fig. 22) ersetzt, der zwei Metallprismen *BB* mit Oberflächen von feinem Pariser Gips trägt. Sie sind so angeordnet, daß die vergipsten Oberflächen mit der optischen Achse des Photometers einen Winkel von 45^0 bilden, zueinander aber senkrecht stehen. Die Prismen sind durch ein dünnes, geschwärztes Aluminiumblech getrennt.

Wenn jetzt zwei Lichtquellen in einer zur Achse des Photometers senkrechte Linie und in gleicher Entfernung von der Achse aufgestellt werden, so wird das Licht der rechts befindlichen Quelle von dem unteren Prisma und das der linken von dem oberen Prisma reflektiert, und folglich wird, wenn die Höhe der Prismen genau eingestellt ist, die obere Hälfte des Feldes der linken Quelle, welche die schwächere sein

muß, entsprechen, das untere Feld aber der rechten, und kann dem oberen Feld durch Drehung des Nikols gleich gemacht werden.

So läßt sich die relative Emission von zwei Lichtquellen durch das ganze Spektrum vergleichen.

Wie oben erwähnt, kann man mit dieser Einrichtung die gesamte Helligkeit zweier Lichtquellen dadurch messen, daß man die beiden Prismen von 30° mit dem Prisma mit konstanter Abweichung einfügt.

Um die Reflektion von Oberflächen zu messen, kann man das obere von diesem Prismenpaar entfernen; an seine Stelle paßt dann ein anderes Metallprisma *D* mit Federanschlägen, wodurch irgend eine Oberfläche z. B. eine photographische Platte oder ein Stück Platinotypepapier an die Stelle des Gipsüberzuges gebracht werden kann. (Fig. 23).

Wenn dieses neue Prisma parallel zu dem unteren gestellt und eine Lichtquelle im rechten Winkel zur Achse des Photometers aufgestellt wird, so kann die Reflektion der oben befindlichen Oberfläche mit der unten befindlichen Gipsoberfläche für irgend einen Teil des Spektrums oder mit Hilfe der Prismen von 30° für weißes Licht verglichen werden.

Wir haben jetzt die Apparate beschrieben, welche wir sowohl zu Untersuchungen über die Theorie der Entwickelung und der Sensitometrie als auch zur Sensitometrie von Platten benutzt haben; und es bleibt uns nur noch die Beschreibung der Konstanten übrig, mit deren Hülfe sich die Eigenschaften von Platten numerisch ausdrücken lassen.

Diese Konstanten sind:

1. i, das Beharrungsvermögen, dargestellt in Ausdrücken des Normal-Lichtes in der Definition von Hurter und Driffield. Hieraus können wir die Aktinograph-, die Watkins- und Wynne-Zahlen ableiten;

2. O, die Opazität nicht exponierter Platten bezogen auf blauviolettes Licht; 0,625 O ist der Wert des Spielraumes in der Exposition der Platte, d. h. das Verhältnis der Exposition zur Opazität, welches dem angenähert geraden Teil der Kurve entspricht. Der Spielraum ist unabhängig von dem Beharrungsvermögen;

3. γ_∞, der größtmögliche Entwicklungsfaktor, bis zu dem die Platte entwickelt werden kann;

4. $\varkappa$, die Geschwindigkeitskonstante der Entwickelung mit $^1/_{10}n$ Eisenoxalalat bei 20°.

Aus diesen zwei letzten Konstanten läßt sich t_γ berechnen, nämlich die Zeit, welche nötig ist, um den Entwickelungsfaktor 1 zu erreichen.

Literaturnachweis.

Gießmaschinen.

J. M. Eder, Eders Jahrb. **1890.** 112.
J. Gaedicke, Über Gießmaschinen für photogr. Präparate, Eders Jahrb. **1893.** 169.
J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photogr. 3. Teil, Kap. 26.

Entwicklungsapparate und Thermostaten.

Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl. (W. Engelmann, Leipzig).
E. Cohen, Entwicklungstrog, Eders Jahrb. **1892.** 12.
Hurter und Driffield, Photo Miniatur No. 56.

Konstante Lichtquellen und Expositionsapparate.

A. Cowan, Fallverschluß-Sensitometer, B. J. **1880.** 430.
Warnerke, Sensitometer, B. J. **1881.** 96 u. 108.
Spurge, Sensitometer, P. J. **1881.** 44 und B. J. **1881.** 675.
W. de W. Abney, Sensitometrie, B. J. **1882.** 243.
A. Cowan, Sensitometer, B. J. **1887.** 194 u. 210.
Newal, Sensitometer, B. J. **1888.** 584.
W. B. Bolton, Sektorrad-Sensitometer, B. J. **1889.** 809.
Spurge, Sensitometer. B. J. **1883.** 159.
Chapman Jones, Plattenprüfer, P. J. **1901.** 206.

Expositionsapparate.

J. C. Spurge, Journ. of Camera Club, Sensitometer, **1893.** 60.
H. Holze, Sensitometer, Phot. Nach. **1891.** 161 u. 225.
H. Vogel, Fortschritte d. Phot. 1883; Eders Handb. Ia, S. 412, 1. Aufl. Vogels Handb., Bd. II, S. 51—53; Eders Jahrb. **1894**, desgl. über einen durch Abnahme des Phosphoreszenz mit der Zeit entstandenen Fehler, siehe H. Vogel, Photogr. Mitt. **28.** 73; **30.** 196 und O. Hruza, Eders Jahrb. **1893.** 189.
M. Wolf, Sensitometrie, S. 298, Eders Jahrb. **1894.**
J. Acworth, Rapidity of plates, Eders Jahrb. **1896.** S. 192.
F. Hurter und V. C. Driffield, Photochemische Untersuchungen, J. S. C. I. **9.** 455. (1890).
H. W. Vogel, Magnesium-Sensitometer, Eders Jahrb. **1896.** 230.
J. Scheiner, Universal-Sensitometer, Eders Jahrb. **1895.** 392; Zeitschr. f. Instrum.-Kunde **1894.** 201.
H. Hinterberger, Vergleich zwischen Warnerke und Scheiner, Eders Jahrb. **1896.** 425.
G. W. Hough, Sensitometer, Photography **1894.** 1. Jul.
P. v. Jankó, Über Sensitometrie, Eders Jahrb. **1898.** 91.
G. Tichmenef, Einfache Sensitometer, Eders Jahrb. **1898.** 519.
J. M. Eder, Über Sensitometrie nach den Beschlüssen des dritten Internationalen Kongresses für angew. Chemie 1898. Eders Jahrb. **1899.** 37.
P. v. Jankó, Sensitometer, Eders Jahrb. **1899.** 30.
J. M. Eder, Lichtfilter für Sensitometrie von orthochromatischen Platten, Eders Jahrb. **1901.** 209.
Sebert, Uhrwerk zur Messung der Empfindlichkeit photographischer Präparate, Eders Jahrb. **1902.**

Konstante Lichtquellen.

J. Spurge, Gaslichteinheit, P. J. **1883.** 159.
W. Grafton, Photometrische Normalquellen, Journ. f. Gasbel. **1898.** 150.
F. Clowes, Normal Pentanlampe, J. S. C. I. **1902.** 313.
C. H. Bothamley, Verbesserte Amylacetatlampe, Eders Jahrb. **1890.** 54: P. J. **1894.** 231: siehe auch über Normallampen: Deutsche Kerzenkommision im Journ. f. Gasbel. **1887.** 100 und betreffs der Hefnerlampe, Elektro-techn. Zeitschr. **1888.** 90 u. 478.
Dibdin, Pentanlampe, Jahrb. f. Chem. Techn. **1888.** 26.



Giroud und Uppenborn, Jahrb. f. Chem. Techn. **1888.** 25.
Normalamylacetat, s. Phot. Corr. **1891.** 98.
H. Ebert, Strahlung in absolutem Maß, Eders Jahrb. **1894.**
J. Violle, Vergleichung von Lichtquellen, Zeitschr. f. Beleuchtungsw. **1895.** 244; **1896.** 44.
H. Krüss, Die Niederl. Kommission über die Hefner- und Pentanlampe, sowie die Platineinheit, Journ. f. Gasbel. **1894.** 382.
J. Violle, Normalacetylen, C. R. **122.** 79; Z. phys. Chem. **1896.** 613 und Kritik, Zeitschr. f. Beleuchtungsw. **1896.** 384.
Ch. Féry, Acetyleneinheit, Gebrauch einer Kapillarröhre, C. R. **126.** 1192. (1898).
Liebenthal, Fehler bei Flammenbrennern, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **1895.** 157; desgl. Eders Jahrb. **1897.**
J. M. Eder, Benzinkerze, Sensitometrie photographischer Platten.
M. Wildermann, Acetylen, Z. phys. Chem. **42.** 257. (1903).

Photometer.

Hurter und Driffield siehe oben.
W. de W. Abney, Opazität photographischer Negative, Phil. Mag. **1874**; Genauigkeit des Fettfleckphotometer, J. S. C. I. **1891.** 18; desgl. Hurter u. Driffield ebenda, 20 und über das Sektorphotometer, auch ebenda 98.
Abney, Dichtemessungen, P. J. **1887.** 38.
J. B. Spurge, P. J. **1887.** 64.
Abney, Dichte der Negative, Journ. of Camera Club **1887.** 191.
Chapman Jones, Ausgleich der Opazität, P. J. **1895.**
— —, P. J. **1898**, Verbesserte Form; vergl. auch Abney, Unterweisung in der Photographie.
H. Simon, Photographisches Spektrophotometer, Eders Jahrb. **1897.** 38 u. **1898.** 10.
J. Hartmann, Mikrophotometer, Eders Jahrb. **1899.** 106.
Chapman Jones, Dichtemessungen, Eders Jahrb. **1900.** 48.
B. Kauer, Milchglasphotometer, Phot. Centralbl. **1900.** No. 13.
Martens, Polarisationsphotometer, Verh. d. deutschen physikalischen Gesellschaft 1899. 204; Arch. f. wiss. Phot. **1900.** 164.
J. Koenigsberger, Mikrophotometer, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **21.** 129. (1901); Erweiterung zum Spektroskop, ebenda **22.** 88. (1902).
Brace, Spektrophotomer, Phil. Mag. (5) **48.** 420 (1892); ferner Zeitschr. f. Instr.-Kunde **20.** 210. (1900).

Allgemein vergleiche man über Photometrie:

Lummer und Brodhun, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **9.** 44 u. 61. (1889); **10.** 119. (1890); **12.** 41. (1892); **16.** 299. (1896).
H. Krüss, Verändertes Lummer-Brodhun-Spektrophotometer, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **18.** 12. (1898).
Martens, Verändertes Königsches Spektrophotometer, Drudes Ann. **1903.**
Selenphotometer, Eders Jahrb. **1901.** 579; ferner J. Poliakoff, Die Photographie 1901. S. 14.
N. Techn. Radiometer als Photometer, J. f. pr. Chem. **58.** (1898).
Thermokette, C. R. de l'Assoc. Franç. pour l'avancement des Sciences **1902**; ferner La Photogr. Française, No. 33. 372. (1903).
Vierordt, Doppelspalt-Spektrophotometer, Pogg. Ann. **140.** 172. (1870).
Glan, Polarisations-Spektrophotometer, Wied. Ann. **I.** 351. (1873).
Hüfner, Zeitschr. f. phys. Chem. **3.** 562. (1889).
Krüss, Über Spektrophotometrie, Eders Jahrb. **1892.** 73.
E. J. Wall, Über Lovibonds Tintometer, Eders Jahrb. **1896.** 276.
Simmance u. Abady, Flimmer-Photometer, Phil. Mag. April **1904.**

Über Sektoren und Talbots Gesetz siehe:

Plateau, Physiologie der Netzhaut. S. 30, 34 u. 283.
Fick, Pogg. Ann. **35.** 457. (1835).
Helmholtz, Physiol. Optik. S. 340.
Fick, Reicherts und du Bois-Reymonds Archiv. **1863.** 739.
Kleiner, Pflügers Archiv **18.** 542. (1878).
Wiedemann, Wied. Ann. **34.** 465. (1888).
Lummer u. Brodhun siehe oben; ebenso Abney und H. u. D.

Glossarium.

Zeitschriften und Abkürzungen.

P. J. = The Photographic Journal.
B. J. = British Journal of Photography.
J. S. C. I. = Journal of Society of Chemical Industry.
Phil. Mag. = Philosophical Magazine.
Eders Jahrb. = Jahrbuch für Photographie.
Phot. Corr. = Photographische Correspondenz.
Phot. Mitt. = Photographische Mitteilungen.
Zeitschr. f. Instr.-Kunde = Zeitschrift f. Instrumenten-Kunde.
Ähnlich für: Zeitschrift für physikalische Chemie.
" " Beleuchtungswesen.
" " Gasbeleuchtung.
" " praktische Chemie.
" " wissenschaftliche Photographie.
Archiv " " "
Wied. Ann. = Wiedemanns Annalen.
C. R. = Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

(Eingegangen am 2. Juli 1904.)

Die Theorie des Doppelveranten, eines Instruments zur korrekten Betrachtung von Stereogrammen und Paaren identischer Bilder.

Von M. von Rohr, Jena.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Ein historischer Überblick.

Für die große Erfindung Ch. Wheatstones ist seit ihrer ersten ausführlichen Veröffentlichung im Jahre 1838 viel Scharfsinn und Erfindungstätigkeit verwandt worden, und man hat sich mit Erfolg bemüht, das Stereoskop nicht nur dem Publikum nahezubringen, sondern auch seine Leistungen immer mehr zu erhöhen.

Man kann die Aufgaben der Stereoskopie unter drei Rubriken bringen, je nachdem man als Ziel in den Vordergrund stellt

1. durch die Kombination zweier flächenhafter Darstellungen die Wahrnehmung der Tiefendimension *an sich* herbeizuführen, oder
2. durch eine solche Kombination die *gleiche* Raumempfindung zu erreichen wie bei der Betrachtung der dargestellten Gegenstände selbst, oder
3. die stereoskopische Wahrnehmung der Tiefendimension zu einem *Mess*verfahren auszubilden.

Es ist nun ganz charakteristisch, daß die Stereoskopie um die Zeit von 1850 herum, als sie das theoretisch interessante Gebiet strenger physiologischer Untersuchung verließ und sich an das dankbare Publikum der ausübenden Photographen wandte, zunächst wohl die zweite Aufgabe im Auge hatte, aber doch über die Lösung des ersten Problems nicht hinaus kam. Trotzdem Sir David Brewster, durch dessen *lenticular stereoscope* (= *Prismen*stereoskop) die Popularisierung der Stereoskopie überhaupt erst ermöglicht wurde, ausgesprochenermaßen den Wunsch hatte, das beim natürlichen Sehen entstehende Anschauungsbild zu fixieren, so hat er doch durch jenen Apparat nur erreicht, daß der stereoskopische Eindruck an sich, ganz abgesehen von seiner Naturtreue, für die große Masse der Käufer ein Reizmittel von unwiderstehlicher Zugkraft wurde.

Sein Stereoskop bot auch in der Tat eine Reihe von Vorzügen, die seine Beliebtheit vollständig erklären: Seine ausgesprochene Prismenwirkung erlaubte es, verhältnismäßig breite Bilder miteinander zu vereinigen, und zwar auch dann noch, wenn Personen mit ziemlich verschiedenen Augenabständen ein richtig konstruiertes Prismenstereoskop benutzten. Fernerhin war das Instrument billig, und es bot die in der Praxis sehr hoch veranschlagte Annehmlichkeit, daß beide Halbbilder auf einem gemeinsamen ebenen Träger angebracht werden konnten. Es ist ganz verständlich, daß so zahlreiche und wichtige Vorzüge den Nachteilen gegenüber überwogen, zumal da von diesen eigentlich nur die auf den exzentrischen Strahlengang zurückzuführende Verzeichnung unmittelbar auffiel. Die Plastik war groß, oft übertrieben groß, doch wurde dieser Umstand häufig als ein Vorteil aufgefaßt, und man verlor allmählich die zweite der oben aufgeführten Aufgaben ganz und gar aus dem Auge. Man kann es verstehen, daß die ganz ungeheure Verbreitung dieses Prismen-

stereoskops[1]) geradezu ein Hemmschuh war für die Rückkehr zu dem Problem der naturtreuen Wiedergabe. Man muß daher die anspruchslose Tätigkeit der englischen Fachpresse um so höher anschlagen, die in den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, als das allgemeine Interesse am Stereoskop zu erlahmen begann beharrlich auf die Notwendigkeit hinwies, die Breite der Halbbilder zu vermindern; sie führte so schließlich ihre Leser auf das wenig bekannte, von Prismenwirkung freie *Linsen*stereoskop zurück, das wohl zuerst von Ch. Wheatstone im Jahre 1852 neben anderen abweichenden Einrichtungen vorgeschlagen worden war.

Dabei hielt man aber daran fest, die Halbbilder in einer ein für allemal bestimmten Lage auf ihrem ebenen Träger anzubringen, ohne daß man daran gedacht hätte, es könne die einmal gewählte Entfernung entsprechender Fernpunkte nur für einen ganz bestimmten Augenabstand richtig sein. Man kann sich an der nebenstehenden Figur leicht überzeugen, daß bei orthoskopischen Betrachtungssystemen (Okularsystemen[2]) eine Betrachtung der fest montierten Stereogramme durch zentrisch benutzte Linsen die Erscheinung zur Folge haben muß, die H. Helmholtz als „Relief"-bilder beschrieben hat.

Bei den Okularsystemen der Stereoskopapparate, die meistens wohl einfache Linsen, wenn es hoch kommt, Systeme nach Art der französischen Landschaftslinsen sind, ist aber an Verzeichnungsfreiheit nicht zu denken, vielmehr erscheint das virtuelle Bild kissenförmig verzeichnet. Diese Erscheinung war in England schon früh

1) Sir David Brewster schätzte im Jahre 1856, etwa sechs Jahre nach der Einführung, die Anzahl der in den Händen des Publikums befindlichen Prismenstereoskope auf mehr als eine halbe Million.

2) Der Ausdruck „Okularsystem" läßt sich leicht rechtfertigen. Gewiß sind bei der Verwendung eines Betrachtungssystems zur Besichtigung einer mit einem kurzbrennweitigen Objektiv aufgenommenen Photographie durch Normalsichtige alle Bedingungen für eine Lupenwirkung vorhanden; und man würde das System durchaus zutreffend auch als eine eigentliche Lupe beschreiben können. Der Ausdruck „Okularsystem" ist aber dennoch — im uneigentlichen Sinne zwar, aber in Analogie zu der gewohnten Bezeichnung photographisches „Objektiv" — hier festgehalten worden, weil diese beiden Systeme, das photographische Objektiv und die Betrachtungslupe, ganz genau die Funktion eines Fernrohrs wiederholen. Nur zeitlich ist die Objektiv- und Okularwirkung getrennt, ein Umstand, der zum leichteren Verständnis beiträgt: Die Kameralinse fungiert als Fernrohrobjektiv, und die Negativkopie tritt an Stelle des von dem Objektiv entworfenen Luftbildes, das jetzt physische Existenz hat. Darum kann es auch so beleuchtet werden, daß die Lupe für die Betrachtung ausreicht, und eine Regulierung des Strahlenganges durch ein Kollektiv unnötig wird.

aufgefallen und hatte zu der unbewußten Anwendung des Bowschen Korrektionsprinzips geführt. Es wurde nämlich vorgeschlagen, Einzellinsen mit Vorderblende als Aufnahmeobjektive zu verwenden, weil deren tonnenförmige Verzeichnung durch die entgegengesetzte der Okularsysteme mehr oder minder korrigiert würde. Eine Durchführung dieses Vorschlags ließ sich aber nicht erreichen, namentlich nicht in der neueren Zeit, wo auch an den Stereoskopkameras vielfach moderne anastigmatische und orthoskopische Dublets verwandt werden.

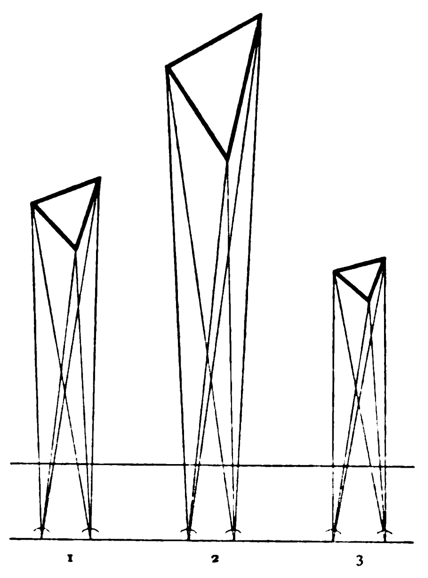


Fig. 1. — Zur Illustration der „Relief"perspektive.

Das mit einem Objektivabstande von 65 mm angefertigte und dementsprechend fest montierte Stereogramm ermöglicht einem Beschauer vom Augenabstande von 65 mm (1) die Konstruktion eines objektgleichen Raumbildes, während dasselbe Stereogramm mit einem kleineren — (2) von 60 mm — oder einem größeren — (3) von 70 mm — Augenabstande betrachtet, zu charakteristischen Tiefenfälschungen führt.

Wollte man also die oben ausgesprochene Forderung eines naturgetreuen Eindrucks bei der Betrachtung der in den gewöhnlichen Zwillingskameras aufgenommenen Bilder erfüllen, so mußte man einmal jede Prismen- und alle „Relief"wirkung vermeiden und dann Okularsysteme schaffen, die bei dem gewöhnlichen Gebrauche der Augen zum direkten Sehen von Verzeichnung frei waren.

Die Erfüllung der ersten Forderung war sofort vorhanden, sobald man zur Herbeiführung der Einstellung für den Augenabstand des Beobachters das Halbbild und das dazugehörige Okularsystem

zueinander zentriert in eine feste, durch die Einstellung nicht geänderte Lage brachte. Daß sie nicht seit langem erfüllt war, lag wohl einzig an der Wichtigkeit, die man der Vereinigung der beiden Halbbilder zu einem Stereogramm für die Praxis beilegte.

Die Herstellung eines im direkten Sehen verzeichnungsfreien Okularsystems ist aber anscheinend überhaupt nicht der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, denn es war nicht einmal das Problem gestellt worden. Die Schwierigkeit lag dabei in der Würdigung des Umstandes, daß das Auge im direkten Sehen schon nach J. B. Listings Untersuchungen als ein bewegtes System zu gelten habe, auf das sich die alle ruhenden Systeme umfassende Abbesche Behandlung der Strahlenbegrenzung nicht ohne weiteres anwenden lasse. Denn während bei diesen für ein bestimmt angebbares Gebiet die Aperturblende den Scheitelort des Hauptstrahlenbüschels bestimmt, ist beim Auge die Lage dieses Punktes, des Augendrehungspunktes, von der Lage der Aperturblende vollständig unabhängig, und der Begriff einer bevorzugten (Achsen-)Richtung fehlt beim direkten Sehen.

Dieses Problem wurde von A. Gullstrand in aller Vollständigkeit aufgestellt, und er wandte sich dann an die optische Werkstätte von Carl Zeiss in Jena mit dem Wunsche, für ihn ein achromatisches System zur einäugigen Betrachtung von Photogrammen zu berechnen, das für einen mindestens 2,5 cm vor der letzten Linsenfläche gelegenen Punkt frei sei von Verzeichnung und Astigmatismus. Die Möglichkeit einer solchen Konstruktion hatte sich ihm aus seinen Überschlagsrechnungen ergeben.[1])

Die Berechnung eines solchen Systems, der Verantlinse, gelang, und sie führte zur Konstruktion des Veranten,[2]) eines Apparats zur einäugigen Betrachtung von Photographien vom richtigen Standpunkte aus.

---

1) Nach seinem Schreiben vom 6. Juli 1902 steht Herrn Prof. A. Gullstrand die wissenschaftliche Priorität zu für „das Prinzip des Verlegens des Knotenpunktes für die axialen Strahlen der austretenden Lichtbüschel in den Drehpunkt des Auges und das Prinzip des Zusammensetzens aus zwei Menisken mit Brechkraft und Biegung von entgegengesetztem Vorzeichen."

2) M. von Rohr, The Verant, a new instrument for viewing photographs from the correct standpoint. Phot. Journ. 1903. **43.** 279—290. — A. Köhler, Der Verant, ein Apparat zum Betrachten von Photogrammen im richtigen Abstande. Phot. Korr. 1904. **41.** 9—20. — E. Wandersleb, Die von M. von Rohr gegebene Theorie des Veranten, eines Apparats zur richtigen Betrachtung von Photographien. Verh. Deut. Phys. Ges. 1904. **6.** 44—60.

Ohne auf die angeführte Literatur näher einzugehen, sei hier nur soviel bemerkt, daß nach der Figur 2 ein emmetropes Auge, dessen Drehungspunkt die richtige Stelle vor der Verantlinse eingenommen hat, jeden Gegenstand, der an einer in ihre Brennebene gebrachten Photographie dargestellt ist, unter genau demselben Winkel sieht, unter dem er sich dem orthoskopisch und von übereinstimmender Brennweite vorausgesetzten Objektiv bei der Aufnahme darbot.

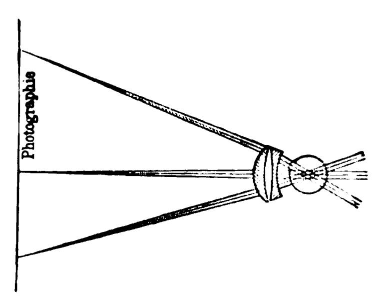


Fig. 2.

Die Wiederherstellung der ursprünglichen Sehwinkel durch die Verantlinse für ein emmetropes Auge.

Sobald im Veranten ein korrekter Betrachtungsapparat für gewöhnliche Einzelaufnahmen vorlag, machte der Bau eines richtigen Stereoskops, des Doppelveranten, keine besonderen Schwierigkeiten mehr.

Stereoskopische Aufnahmen mit einer dem Abstande der Augendrehungspunkte gleichkommenden Objektiventfernung.

Es sei ein Beobachter mit 65 mm Augenabstand (genauer mit einem 65 mm betragenden Abstande der Augendrehungspunkte) vorausgesetzt, und es sei ferner angenommen, die beiden Eintrittspupillen P_l und P_r der Objektive hätten bei seiner Stereoskopkamera mit parallelen Objektivachsen den gleichen Abstand $P_l P_r = 65$ mm. Außerdem sei der Apparat für Landschaftsaufnahmen bestimmt, und seine Bildebene befinde sich in der gemeinsamen Brennebene der beiden Objektive.

Es ist bei schematischen Zeichnungen zur Illustration der bei photographischen Aufnahmen vorhandenen perspektivischen Verhältnisse leider üblich geworden, die Objektive durch ihre — häufig

im „Kernpunkte" vereinigt angenommenen — Hauptpunkte H, H' zu charakterisieren.

An und für sich haben aber die Hauptpunkte mit der Perspektive eines räumlich ausgedehnten Objekts nichts zu tun. Sie sind in der Gaussschen Abbildung abgeleitet, wo es sich um ein ebenes Objekt und sein ihm konjugiertes ebenes Bild handelt. Dies ebene Objekt erscheint allerdings bei einem photographischen Objektiv, wo die Hauptpunkte mit den Listingschen Knotenpunkten zusammenfallen, vom objektseitigen Knotenpunkt H unter demselben Winkel wie das Bild von H' aus. Das ist eine geometrisch interessante Tatsache, die unter Voraussetzung idealer Strahlenvereinigung strenge gilt, und die die Lage und Größe des optisch konjugierten ebenen Bildes aus den Kardinalpunkten (Haupt- und Knotenpunkten) des Systems und den Objektdaten zu berechnen gestattet. Ein solches ebenes Objekt liegt nun aber bei der photographischen Aufnahme eines körperlichen Objekts überhaupt nicht vor, sondern es kommt für endliche Öffnungen bei Objektiven mit anastigmatisch geebnetem Bildfelde als „objektseitiges Abbild" erst mittels eines Projektionsvorganges, nämlich der Projektion der Eintrittspupille des photographischen Objektivs durch die Objektpunkte auf die mehr oder minder willkürlich gewählte Einstellungsebene, zustande. Die hier an der Eintrittspupille bestimmten „objektseitigen Hauptstrahlneigungswinkel" w und nicht die Winkel in den Knotenpunkten sind es, die bei einer korrekten Betrachtung des Photogramms als Gesichtswinkel auftreten müssen.

Es muß demnach mit aller Schärfe hervorgehoben werden, daß durch die Angabe der Kardinalpunkte eines photographischen Systems zwar die ein-eindeutige Zuordnung von Objekt- und Bildpunkten, nicht aber die Perspektive bestimmt ist. Dazu ist die Fixierung der objektseitigen Einstellungsebene und der Eintrittspupille notwendig und hinreichend, die aber ihrerseits jene eineindeutige Beziehung zwischen Objekt und Bild noch nicht bestimmt.[1])

Zum Glück für die soeben beanstandete Einführung der Hauptpunkte und zum Unglück für die Erkenntnis der Blendenwirkung fällt bei symmetrischen Objektiven die Mitte der Eintrittspupille

1) Eine eingehende Behandlung der Strahlenbegrenzung in optischen Systemen findet sich in dem Sammelwerke: Die Bilderzeugung in optischen Instrumenten vom Standpunkte der geometrischen Optik. Herausgegeben von M. von Rohr. Berlin. J. Springer, 1904. XXII, 587 S., auf S. 466—507.



mit genügender Annäherung in den objektseitigen Hauptpunkt, so daß für diesen speziellen Fall jene Überlegungen zu keinem falschen Ergebnis führen. Sie verlieren aber sofort mehr oder weniger ihre Gültigkeit, sobald es sich um unsymmetrische Dublets, um Einzellinsen oder um Teleobjektive handelt.

Um an einem bestimmten Beispiele festzuhalten, seien hier stets die „bildseitigen Neigungswinkel" w' größer angenommen, als die objektseitigen w. Da aber allein die Winkel w auf der Objektseite benutzt werden, so gelten die hier angestellten Überlegungen in aller Strenge auch dann, wenn die Beziehung $w' \leqq w$ besteht.

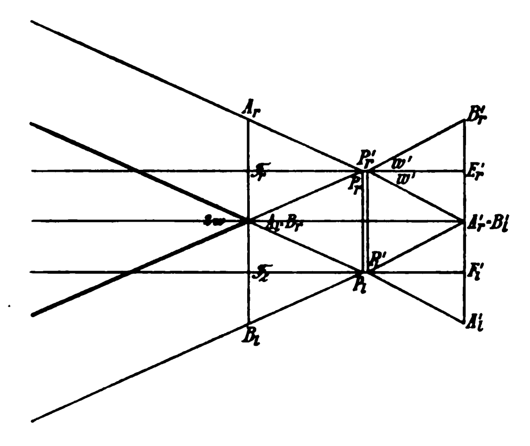


Fig. 3.

Die Stereoskopkamera mit einer dem Augenabstande gleichen Objektiventfernung. Der Raum innerhalb der starken Linien gibt das stereoskopische Gebiet an.

Soweit die uns hier vornehmlich interessierende Projektion auf die P_l und P_r und die Objektivachsen enthaltende, meist horizontale Ebene in Frage kommt, ist folgendes zu bemerken: Die Mitte $B_l' = A_r'$ der die beiden Brennpunkte enthaltenden Mattscheibe bestimmt in den beiden Austrittspupillen P_l' und P_r' mit der Achsenrichtung gewisse innere maximale Neigungswinkel w', denen die äußeren Grenzneigungen $B_l P_l \mathfrak{F}_l = w = A_r P_r \mathfrak{F}_r$ entsprechen. Da nun im allgemeinen die Objektivachsen die Mitten der ihnen gegenüberstehenden Bildebenen durchstoßen, so ist

$$A_l' F_l' = F_l' B_l' : A_r' F_r' = F_r' B_r'$$

und damit

$$\sphericalangle B_l P_l \mathfrak{F}_l = w = \mathfrak{F}_l P_l A_l \text{ und } A_r P_r \mathfrak{F}_r = w = \mathfrak{F}_r P_r B_r.$$

Aus der Figur erkennt man ohne weiteres, daß das stereoskopische Bereich des Aufnahmeapparats sich von $A_l = B_r$ aus durch die starken Linien begrenzt bis in das Unendliche erstreckt. Nur die darin liegenden Gegenstände, diese aber auch ohne Ausnahme, werden gleichzeitig auf beiden Halbbildern erscheinen.

Es sei ferner bemerkt, daß nach den Voraussetzungen gilt

$$A_l' F_l' = F_l' B_l' = {}^1/_2 P_l P_r,$$

sowie ferner für verzeichnungsfreie Aufnahmeobjekte die Beziehung besteht

$$F_l' A_l' = f \operatorname{tg} w.$$

Kopiert man nun das Stereoskopnegativ und bringt — nach Vertauschung der beiden Hälften, wenn es sich um ein Druckverfahren handelt — das Positiv in die Lage $B_l A_r$, so ergibt sich unmittelbar aus der Figur

$$P_l \mathfrak{F}_l = f.$$[1]

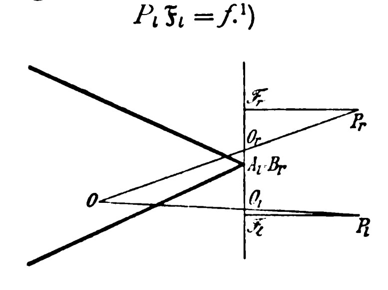


Fig. 4.

Zur Konstruktion des dem Objekt kongruenten Raumbildes.

Das heißt in Worten, stellt man ein passend kopiertes Stereogramm einer stereoskopischen Landschaftskamera in der Entfernung der Äquivalentbrennweite vor den Eintrittspupillen auf, so ist jedes Halbbild für die zugehörige Eintrittspupille zu allen im stereoskopischen Gebiete liegenden Objekten perspektivisch. Verbindet man also wie in Figur 4 P_l und P_r je mit dem zugehörigen Elemente eines Paares korrespondierender Punkte O_l und O_r, so wird man auf den Objektpunkt O geführt.

Es scheint nur noch nötig, die Augendrehungspunkte mit P_l und P_r zusammenfallen zu lassen, um durch die Betrachtung des

1) Für $\mathfrak{F}_l$ und $\mathfrak{F}_r$ sind etwas verschiedene Typen gewählt worden, damit man nicht etwa annimmt, es seien dies die vorderen Brennpunkte der Objektive. Bei dem in der Figur angenommenen Falle würden diese weiter nach links liegen.

Stereogramms den natürlichen Raumeindruck erhalten zu können. Dabei ist indessen auf die Lage des Akkommodationsgebiets der Augen keine Rücksicht genommen.

In dem vorliegenden Falle eines Objektivabstandes der Kameraobjektive von 65 mm gilt also

$$f \operatorname{tg} w = 32{,}5 \text{ mm}.$$

Schreibt man für den halben Horizontal- oder Breitenwinkel w_b einen mittleren Wert von etwa $22{,}5^0$ vor, was bei einem quadratischen Plattenformat einem Diagonalwinkel $2 w_d = 61{,}2^0$ entspricht, so ergibt sich

$$f = 78{,}5 \text{ mm}.$$

Für größere Werte von w_b, also für ein größeres Gesichtsfeld, würde f noch kleiner werden müssen. Dagegen entspricht einem Werte $f = 25$ cm, wie es für deutliches Sehen mit bloßen Augen gefordert werden müßte, nur ein sehr kleiner Breitenwinkel $2 w_b = 14{,}8^0$.

Faßt man alles zusammen, so kommt man zu dem Ergebnis: Ein Aufnahmeapparat mit quadratischen, eng aneinander stoßenden Halbplatten und einem dem mittleren Augenabstande gleichen Objektivabstande (von 65 mm) kann nur dann einen größeren Gesichtswinkel (Diagonalwinkel $2 w_d$ app. $= 60^0$) umfassen, wenn die Aufnahmeobjektive eine kurze Brennweite (von etwa 8 cm) haben.

Für das hier behandelte Problem folgt hieraus im Zusammenhange mit dem beträchtlich größeren Abstande des Nahepunkts vom Augendrehungspunkte bei Erwachsenen, daß es unmöglich ist, durch direkte Betrachtung stereoskopischer Aufnahmen der oben beschriebenen Art einen naturgetreuen Eindruck zu erhalten, wenn man nicht eine außerordentliche Einengung des Gesichtsfeldes zulassen will.

Es ergibt sich mithin als eine unabweisbare Forderung, ein verzeichnungsfreies Okularsystem von der kurzen Brennweite der Aufnahmeobjektive zu verwenden, das, passend zwischen das Halbbild und das zugehörige Auge eingeschaltet, das Halbbild unter den richtigen Winkeln w in eine genügende Entfernung projiziert, auf die das normale Auge eines Erwachsenen bequem und dauernd akkommodieren kann.

Aus einer eingehenden Erörterung der Funktion dieser Systeme wird sich eine Bestimmung der noch zulässigen Kürze ihrer Brennweite ergeben, die dann auch für die Wahl der Brennweite der Aufnahmeobjektive entscheidend sein wird.

Unter Berücksichtigung der Funktion sei darauf hingewiesen,

daß dem Positivbilde gegenüber das Betrachtungssystem von der Brennweite f im eigentlichen Sinne die Rolle einer Lupe spielt, deren konventionelle Vergrößerung V gegeben ist in

$$V = \frac{l}{f'} = \frac{-25\text{ cm}}{-f} = \frac{25\text{ cm}}{f}.$$

Unter allen Umständen wird man also mit der Brennweite f der Aufnahmeobjektive nur so weit heruntergehen dürfen, als es der Vergrößerung entspricht, die die Positivbilder noch aushalten. Nach den in der optischen Werkstätte von Carl Zeiss in Jena gemachten Erfahrungen vertragen schon die Negative gewöhnlicher Platten nicht mehr als eine etwa 3,5fache Vergrößerung, so daß die obige Gleichung für $V = 3{,}5$ zu dem Ergebnis führt

$$f = 7\text{ cm}.$$

Über die Eigentümlichkeiten des Konstruktionstypus der Lupe (Verantlinse) werden am Schlusse noch nähere Angaben gemacht werden.

Stereoskopische Aufnahmen mit einer vom Abstande der Augendrehungspunkte abweichenden Objektiventfernung.

Erweitert man den Objektivabstand, so wächst unter Festhaltung der oben angegebenen Lagenbeziehungen der Halbbilder die Breite des verwendbaren Halbbildformats; dagegen ist es, wie man aus der genau im doppelten Maßstabe der Fig. 3 gezeichneten Fig. 5 erkennt, unmöglich, die Augendrehungspunkte mit den Mitten P und P_r der Eintrittspupillen zusammenfallen zu lassen.

Schließt man die exzentrische Benutzung der Betrachtungslinsen aus dem Grunde aus, weil man mit den bekannten Linsensystemen unter Voraussetzung exzentrischen Strahlenganges nicht die Verzeichnungsfreiheit erreichen kann, so bleiben nur Spiegelkonstruktionen übrig, etwa wie die Anordnungen am Wheatstoneschen Spiegelstereoskop oder am Helmholtzschen Telestereoskop.

Von ihnen sei hier abgesehen auch aus dem Grunde, daß hier die Beleuchtungsschwierigkeiten für Papierbilder unüberwindlich werden, wenn man sich nicht auf ziemlich kleine Bildwinkel $2w$ beschränkt.

Bleibt man also dabei, die Augendrehungspunkte zentrisch vor die Mitten der zugehörigen Halbbilder zu bringen, so sieht man sofort ein, daß für die Breite der in einer gewöhnlichen Stereoskop-

kamera gewonnenen Stereogramme bei korrekter Betrachtung der Abstand der Augendrehungspunkte entscheidend ist. Man könnte dabei nach Fig. 5 einmal so vorgehen, daß man die Breite jeder Halbplatte entsprechend (im dargestellten Falle gerade auf die Hälfte) reduzierte, so daß man von $A_l B_l$ und $A_r B_r$, beziehentlich auf $\mathfrak{A}_l \mathfrak{B}_l$ und $\mathfrak{A}_r \mathfrak{B}_r$ käme, was im angenommenen Falle gleich-

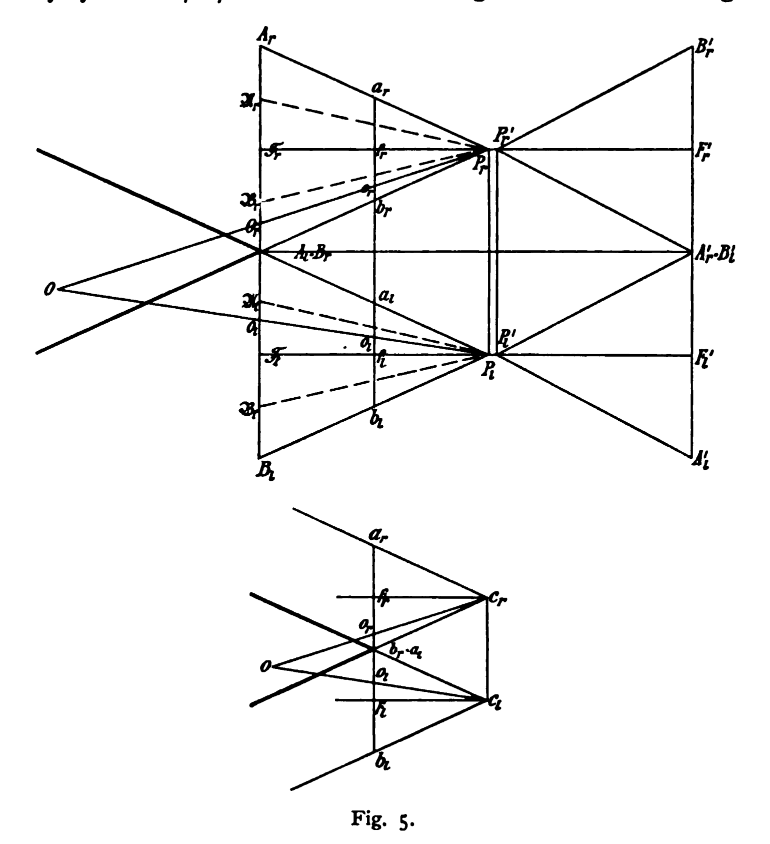


Fig. 5.

Die Stereoskopkamera mit einer vom Augenabstande abweichenden Objektiventfernung und die Konstruktion des dem Objekt ähnlichen Raumbildes.

bedeutend wäre mit einer starken Reduktion des Gesichtswinkels. Die Folgen würden dann nach dieser Hinsicht identisch sein mit den oben angeführten: nur kurze Brennweiten würden bei der geringen Größe des beim Menschen vorkommenden Abstandes der Augendrehungspunkte einen einigermaßen ansehnlichen Breitenwinkel ermöglichen. Schiebt man nachher die Halbbilder zusammen und betrachtet sie mit dem kleineren Augenabstande, so sind, wie un-

mittelbar hernach gezeigt werden wird, alle geometrischen Bedingungen vorhanden, um ein verkleinertes Modell des aufgenommenen Objekts wahrnehmen zu können.

Eine andere Möglichkeit ist die, jedes Halbbild $A_l B_l$, $A_r B_r$ durch proportionale Verkleinerung ($k = A_l B_l : C_l C_r$) auf ein Breitenformat $a_l b_l$, $a_r b_r$ zu bringen, das dem Augenabstand $C_l C_r$ entspricht. Ein Blick auf die Fig. 5 zeigt, daß eine solche Verkleinerung auf dasselbe herauskommt, als sei durch die objektseitigen, von P_l und P_r ausgehenden Hauptstrahlenbüschel neben der Ebene $B_l A_l B_r A_r$ in geringerer Entfernung noch eine parallele Ebene $b_l a_l b_r a_r$ gelegt worden. Für die korrekte Festhaltung der Strahlenrichtung in bezug auf die Projektionszentren P_l und P_r sind beide Ebenen durchaus gleichwertig, doch hat die letztgenannte die erwünschte Eigenschaft, eine Zusammenschiebung der Halbbilder zu gestatten. Nimmt man, wie das in dem unteren Teile der Fig. 5 gezeichnet ist, diese Zusammenschiebung vor, so daß nunmehr die Mitten f_l und f_r der einander berührenden Halbbilder den Augendrehungspunkten C_l und C_r gegenüberstehen, so sind die von diesen Punkten ausgehenden Hauptstrahlen $C_l o_l$, $C_r o_r$ in aller Strenge den entsprechenden $P_l O_l O$, $P_r O_r O$ parallel. Die Zusammenschiebung hat also den Effekt, daß das Punkt für Punkt neu zu konstruierende Gebilde dem Objekt ähnlich, aber im Verhältnis $k = P_l P_r : C_l C_r$ verkleinert ausfällt, und damit sind alle geometrischen Bedingungen, vorhanden, um ein verkleinertes Modell des aufgenommenen Objekts wahrnehmen zu können.

Ganz wie in dem zuerst behandelten Falle wird man zwischen die Halbbilder und die Augen je ein orthoskopisches Okularsystem passend einschalten, um die Augen Erwachsener auf eine bequeme Entfernung akkommodieren zu lassen.

Einen Vorteil aber hat, wie hier hervorgehoben werden mag, die nachträgliche Verkleinerung insofern, als dadurch die Korngröße des Negativs mit verkleinert wird, während das ungeändert bleibende Diapositivkorn weit feiner ist und bei den hier in Betracht kommenden schwachen Vergrößerungen nicht störend wirkt.

Aufnahmen mit einem die Entfernung der Augendrehungspunkte nicht erreichenden Objektivabstande kann man ohne weiteres auseinander rücken und in die richtige Lage zu den Augenzentren bringen. Auf eine der obigen völlig analoge Weise ist das geometrische Resultat eines proportional vergrößerten Modells zu erschließen. Was in jedem der beiden berührten Fälle wirklich auf-

gefaßt wird, soll hier nicht eingehend untersucht werden. Es genüge der Hinweis auf das Helmholtzsche Telestereoskop, bei dem die Verhältnisse sehr ähnlich liegen, insofern als für nähere Gegenstände ein Widerstreit zwischen den Elementen der Tiefenvorstellung des einäugigen und denen der Tiefenwahrnehmung des zweiäugigen Sehens herbeigeführt wird, dessen Ausgang wahrscheinlich individuell verschieden ist.

Ein mit unzureichenden Okularsystemen schon frühzeitig in der stereoskopischen Praxis verwirklichter Fall hat ein besonderes Interesse, der nämlich, bei dem die Objektentfernung gleich Null ist, mit anderen Worten, wo den beiden Augen identische Bilder dargeboten werden.[1]) Man wird diesen Versuch mit dem Doppelveranten besonders vorteilhaft wiederholen können. Nach dem vorhergegangenen ergibt die geometrische Konstruktion ein unendlich entferntes Objekt und damit keine Möglichkeit einer Tiefenwahrnehmung; was dabei von Plastik empfunden wird, das entstammt den Elementen der Vorstellung, nicht denen der Wahrnehmung. Handelt es sich um ein sehr weit entferntes Objekt, so ist es für den natürlichen Eindruck offenbar vollständig gleichgültig, ob man den Augen stereoskopische Halbbilder oder identische Aufnahmen gegenüber stellt, da ja auch dem wirklichen Objekt gegenüber von einer Tiefenwahrnehmung keine Rede ist. Auch noch bei Landschaften ohne *nahen* Vordergrund, die zum Teil innerhalb des Bereichs des stereoskopischen Sehens liegen, wird das Fehlen der stereoskopischen Differenzen leicht übersehen werden, und die Betrachtung identischer Bilder wird dann Tiefenwahrnehmungen vortäuschen können, weil die Tiefendeutung beim Zustandekommen der Raumvorstellung wichtiger ist, als man meist annimmt. Wie nahe Objekte auf identischen Bildern noch vorkommen dürfen, ist für verschiedene Beobachter verschieden, jedenfalls ist aber die Annahme berechtigt, es ließe sich eine ganze Reihe in der gewöhnlichen Kamera hergestellter Landschaftsaufnahmen vorteilhaft im Doppelveranten betrachten. Soweit sie mit längeren Objektivbrennweiten als 7 und 9 cm angefertigt worden sind, müssen sie in demselben Verhältnis verkleinert werden, in dem die Brennweite des Aufnahmeobjektivs zu der der Verantlinse des Doppelveranten steht.

---

1) Diesen Punkt nebst noch anderen hier berührten behandelt L. E. W. van Albada in dem sehr lesenswerten Aufsatze: Orthostereoskopie. Phot. Korr. 1902. **39.** 550—555. 685—688; 1903. **40.** 21—24. 150—154.



Gesichtspunkte für die zweckmäßige Konstruktion von Stereoskopkameras und stereoskopischen Apparaten.

Handelt es sich um die Herstellung von stereoskopischen Aufnahmen zunächst zur Vermittelung eines möglichst natürlichen Eindrucks, so wird man gut tun, für die Entfernung der Aufnahmeobjektive den Betrag eines mittleren Augenabstandes, also eine Länge zwischen 6 und 7 cm anzunehmen. Es ist dann unausbleiblich, daß das aufgenommene Objekt von Personen mit einem kleinen Abstande der Augendrehungspunkte (bei Erwachsenen sind Beträge von weniger als 58 mm nicht ungewöhnlich) etwas verkleinert, von Betrachtern mit großem Augenabstande (72 mm sind nicht selten) etwas vergrößert aufgefaßt werden kann. Doch sind diese Abweichungen von der Wirklichkeit nur bei einer sehr genauen Vergleichung mit dem aufgenommenen Objekt selbst bemerkbar.

Handelt es sich um Aufnahmen mit erweitertem Objektivabstande und auf größerem Plattenformat, so ist ein modellartiger Eindruck nicht zu vermeiden, und man wird sein Augenmerk darauf richten müssen, ihn wenigstens zu einem geometrisch ähnlichen zu machen. Zu diesem Zwecke wird man — wie es nach dem vorhergehenden verständlich sein wird — die Positivbilder passend verkleinern, um den Gesichtswinkel nicht ohne Not zu verringern. Unter Voraussetzung einer Kamera mit einem Objektivabstande von 9 cm, einem Halbbildformat von 9 : 9 cm und einer Aufnahmebrennweite von etwa 14 cm wird eine Reduktion auf etwa die Hälfte zu empfehlen sein.

Da der Augendrehungspunkt dem zugehörigen positiven Halbbilde gegenüber an die Stelle der Eintrittspupille gebracht werden muß, so wird man die Breite des Negativs oder seiner Verkleinerung so wählen, daß man nach dem Zurechtschneiden die Halbbilder auch für ganz kleine Augenabstände (bis zu 54 mm herab) genügend zusammenschieben kann. Man wird also sicher gehen, wenn man sich auf eine endgültige Breite von 5 cm beschränkt, die auch zu der Plattenbreite von 6 cm gut paßt. In der Höhe der Halbbilder ist man theoretisch unbeschränkt; in der Praxis wird man mit dem Bildwinkel rechnen müssen, in dem sowohl die Objektiv- als die Okularsysteme scharf und verzeichnungsfrei abbilden.

In dem Falle der Verantlinsen kurzer Brennweite wird diese Grenze durch diese selbst bestimmt, denn sie sind so konstruiert,

daß sie in diagonaler Richtung einen Gesichtswinkel von $2 \times 29^0 = 58^0$ gestatten. Davon wird um so mehr in die Breitenausdehnung fallen, je kleiner die Höhe ist. Nimmt man ein quadratisches Format an, so daß es sich um ein Quadrat von 5 : 5 cm im Lichten handelt, so ergibt sich für die kürzeste Brennweite von 7 cm ein Bildwinkel von $2 \times 27^0 = 54^0$ in der Diagonale und etwa 40^0 in der Breite. Für solche Aufnahmen würde ein Plattenformat von 6 : 12 cm genügen; aus Rücksicht auf die Leichtigkeit des Plattenersatzes wird man wohl auch hier ein Format von 9 : 12 cm wählen, doch kann man dann nur einen Mittelstreifen von 6 cm Höhe und 2×6 cm Breite verwenden. Auf die bequeme Verwendung etwa zweifach verkleinerter Aufnahmen im ursprünglichen Format 9 : 18 cm ist schon oben hingewiesen worden.

Soll das freibleibende Format eine größere Höhe als die des quadratischen haben, also etwa durch 5 : 8 cm gegeben sein, wie es sich aus dem Halbformat 6 : 9 cm leicht herstellen läßt, so bedarf es einer Aufnahmebrennweite von 9 cm, damit der Diagonalwinkel mit $2 \times 28^0 = 56^0$ innerhalb der oben angegebenen Grenzen bleibe. Für den Breitenwinkel ergibt sich nun ein Betrag von etwa 31^0.

Um die „Relief"wirkung zu vermeiden, muß der Doppelverant eine Parallelverschiebung der mit den Halbbildern starr verbundenen Verantlinsen zur Anpassung an den Augenabstand des Beobachters aufweisen.

Die Einstellung der in einer Ebene liegenden Halbbilder geschieht korrekter Weise für normalsichtige Augen mit entspannter Akkommodation, was darauf hinauskommt, daß die Bilder in die gemeinsame Brennebene der beiden Verantlinsen gebracht werden. Unter Voraussetzung gleicher Objektiv- und Okularbrennweiten werden alsdann für den 2,5 cm vor der letzten Linsenfläche gelegenen Augendrehungspunkt die richtigen Gesichtswinkel erzielt. Für ametropische Augen sollten stets die Ametropie vollständig korrigierende Fernbrillen benutzt werden. Aus Bequemlichkeitsgründen ist aber eine Einstellungs*möglichkeit* für die Bildebene vorgesehen worden; man muß sich indessen gegenwärtig halten, daß ihre Benutzung eine Fälschung der Tiefenwerte nach sich ziehen kann.

(Eingegangen am 16. September 1904.)

Die Verwendung des Schlitzverschlusses in der Mitte zwischen Platte und Objektiv.

Von W. Schmidt, Berlin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Zu den wichtigsten Bestandteilen einer modernen leistungsfähigen Handkamera gehört vor allen Dingen ein guter Schlitzverschluß. Nun ist allerdings ein tadelloses Funktionieren eines solchen Apparates nur bei verhältnismäßig geringen Dimensionen zu erwarten. Schlitzverschlüsse über das Format 13 × 18 hinaus setzen wegen der größeren zu bewegenden Masse die Geschwindigkeit herab; sie kommen auch selten zur Verwendung. Meistens begnügt man sich mit einem Plattenformat von 9 × 12, was dann das bequemste Arbeiten gewährleistet. Das demnächst in Betracht kommende Format ist 13 × 18, welche Größe schon für Wandschmuckbilder geeignet ist. Man bedient sich hierbei meistens eines sog. Verlängerungsansatzes an die 9 × 12-Kamera, und da man für das Format 13 × 18 dann die doppelte Brennweite verwendet, so arbeitet der Schlitzverschluß jetzt in der Mitte zwischen Platte und Objektiv.

Nun ist man fast allgemein der Ansicht, daß man bei dieser Verwendung des Schlitzverschlusses zwar eine Einbuße an Geschwindigkeit erleidet, die man jedoch durch Verwendung einer geringeren Schlitzbreite in gewissem Sinne wieder wett machen kann. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß unter den gegebenen Bedingungen die Wirkungsweise des Schlitzverschlusses eine ganz andere ist, als wenn er unmittelbar vor der Platte arbeitet, ja, es läßt sich sogar nachweisen, daß man nur unter einer ganz bestimmten Bedingung zu dem besten Resultat gelangt.

In den nebenstehenden drei Figuren mögen die drei vertikalen Linien von rechts nach links, die mit den deutschen großen Buchstaben 𝔅, 𝔖, 𝔓 bezeichnet sind, die Lage der Blende, des Schlitzes und der Platte andeuten. Die Breite der in der Plattenebene vom Lichte getroffenen Fläche richtet sich nach der Schlitzbreite und dem Blendendurchmesser. Die Figuren 1—3 sind so gedacht, daß ein vertikaler Schnitt durch die optische Achse der Linse gelegt, und daß der Schlitz in den angegebenen Stellungen arretiert ist. Die identischen Größen der einzelnen Figuren sind mit den gleichen

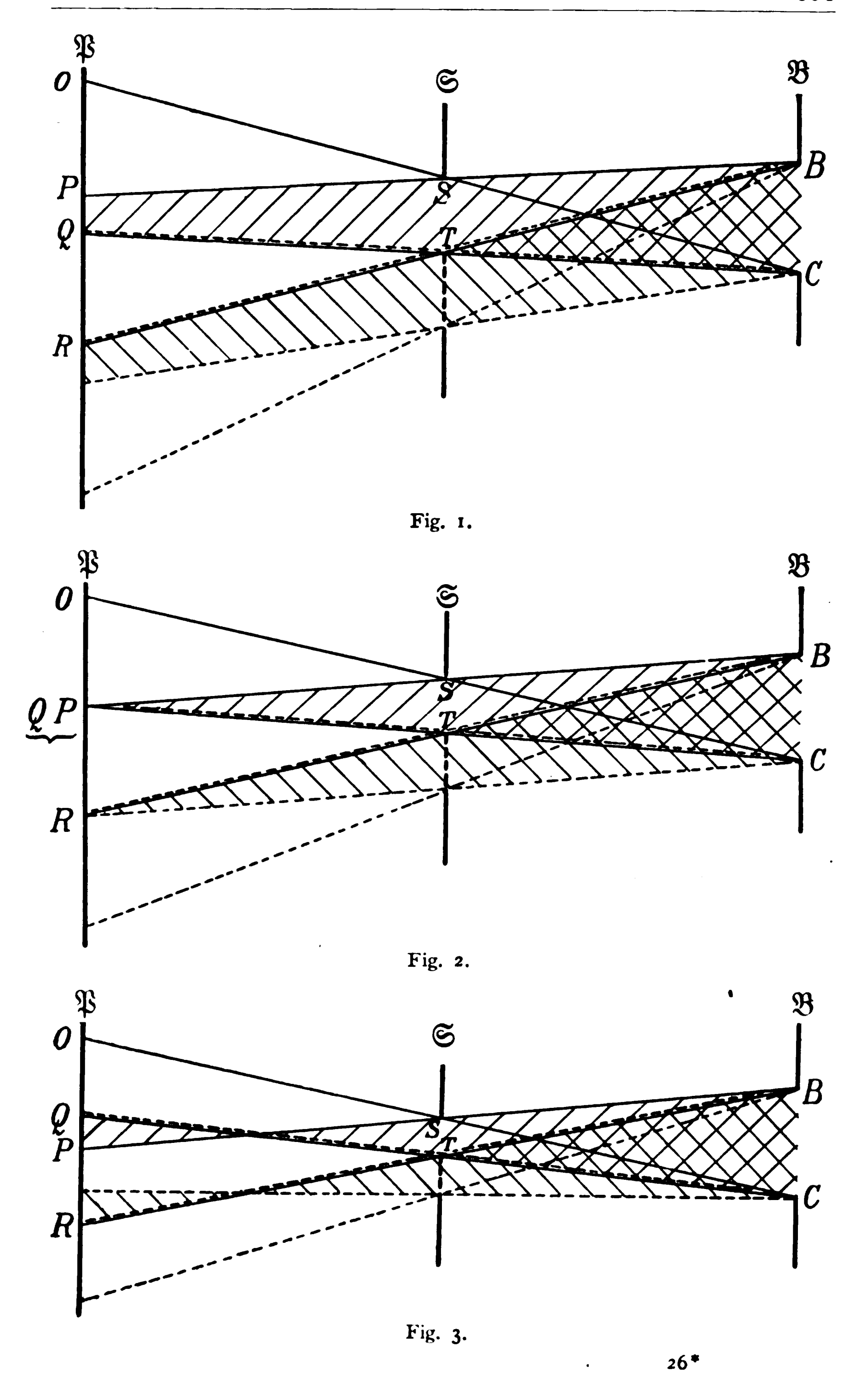


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Buchstaben bezeichnet; z. B. BC der Blendendurchmesser (b) und ST die Schlitzbreite (s). Verbindet man in Figur 1 B mit S und C mit T und verlängert beide Linien bis zum Schnitt mit der Plattenebene, so gibt der Abstand der so erhaltenen Punkte P und Q die Breite der Fläche an, die von der vollen durch die Blende gehenden Lichtmenge bestrahlt wird. Die Flächen, deren Breiten OP und QR man erhält, wenn man CS und BT verbindet und verlängert, werden zwar auch noch vom Lichte getroffen; jedoch nimmt die Lichtmenge von P nach O und von Q nach R allmählich ab, um in O und R ganz aufzuhören. Wenn nun bei der Berechnung der relativen Geschwindigkeit die ganze Breite OR der ungleichmäßig vom Lichte bestrahlten Fläche benutzt wird, so ist dies zwar theoretisch richtig, doch muß man sich vergegenwärtigen, daß bei schwachem Licht, kleiner Blende oder großer Verschlußgeschwindigkeit der Lichteindruck in der Nähe von O und R schon so gering wird, daß man ohne Fehler für die Rechnung eine geringere bestrahlte Breite einsetzen darf, demnach also auch als Resultat eine höhere relative Geschwindigkeit erhalten würde. Für sehr viele Fälle ist dies angängig, in manchen aber nicht. Und deshalb erscheint es zweckmäßiger, man berechnet eine geringere relative Geschwindigkeit und legt dann in der Praxis einen gewissen Betrag hinzu. Jedenfalls kann hierbei ein Außerachtlassen dieser Erwägung keinen Schaden anrichten.

In Figur 2 wurde die Schlitzbreite im Verhältnis zum Blendendurchmesser so groß genommen, daß die Breite der Fläche PQ auf einen einzigen Punkt zusammenschrumpfte, der vom vollen Licht getroffen wurde. In Figur 3 ist die Schlitzbreite noch kleiner genommen. In diesem Falle wird kein Punkt auf 𝔓 mehr vom vollen Licht getroffen, dagegen wird hier wieder eine Fläche von der Breite QP gleichmäßig bestrahlt.

Nun versteht man bekanntlich unter der relativen Geschwindigkeit die Zeitdauer, während welcher jeder einzelne Punkt der Platte vom Lichte getroffen wird. Für eine Platte unmittelbar hinter dem Schlitzverschluß würde die relative Geschwindigkeit gleich der Zeitdauer sein, die der Verschluß, um den Weg seiner Schlitzbreite also um ST zurückzulegen, braucht. Anders verhält sich die Sache bei der gleichen Verschlußstellung in der doppelten Brennweite. Der Schlitzbreite entsprechend wird hier eine Fläche von der Breite OR vom Lichte getroffen. Bei Verschiebung des Schlitzes ST um sich selbst (die punktierten Linien in den drei Figuren zeigen den Gang

der Lichtstrahlen in der um die Schlitzbreite verschobenen Stellung des Schlitzes; wo Strahlen aus beiden Stellungen sich decken würden, sind beide Linien dicht nebeneinander gezeichnet), wird nun nicht wie im ersten Fall eine ganz neue Fläche vom Lichte getroffen, sondern ein Teil der während der ersten Stellung bestrahlten Fläche bleibt auch während der zweiten Stellung bestrahlt, nämlich QR. Aus dieser Erwägung heraus, die für alle drei Figuren gilt, erhellt daß unter den gegebenen Verhältnissen die relative Geschwindigkeit in der doppelten Brennweite kleiner als in der einfachen sein muß. Bezeichnet man die relative Geschwindigkeit in der einfachen mit v, die in der doppelten Brennweite mit V und die Schlitzbreite mit s, so ist klar, daß, wenn sich s um sich selbst verschiebt, die relative Geschwindigkeit in der doppelten Brennweite gleich dem Teil derjenigen in der einfachen ist, wie das Verhältnis der ganzen bestrahlten Fläche OR in der ersten Stellung des Schlitzes zur nicht mehr bestrahlten Fläche OQ in der zweiten Stellung des Schlitzes angibt. In Buchstaben ausgedrückt lautet der Satz:

$$V = \frac{OR}{OQ} v.$$

Dies gilt wiederum für alle drei Figuren. Es kommt nun zunächst darauf an, OR und OQ durch bekannte Größen auszudrücken. Hierbei stößt man auf die Tatsache, daß die Blendenöffnung eine ganz wesentliche Rolle spielt.

Die beiden Strahlen CO und CQ zeigen, daß

$$OQ = 2ST \text{ oder } = 2s \text{ ist.}$$

Ferner setzt sich OR zusammen aus $OQ + QR$. Es ist: $QR = BC$ oder $= b$, was aus der Betrachtung der Strahlen BR und CQ folgt. OQ war $2s$. Also ist: $OR = 2s + b$.

Setzt man diese Werte in die obige Gleichung für die Geschwindigkeit ein, so ist:

$$V = \frac{2s + b}{2s} \cdot v.$$

Diese Formel paßt für alle drei Figuren. Allerdings kann man für Figur 2 den Ausdruck für V noch vereinfachen, wenn man für $(OP = OQ = 2s) = b$ einsetzt. Man erhält:

$$V \cdot \frac{2b}{b} \cdot v = 2v.$$

Aus derselben Figur 2 ist noch ersichtlich, daß $s = {}^1/_2 b$ ist. Man sieht also, die relative Geschwindigkeit in der doppelten Brenn-

weite bei Wirkung des Schlitzverschlusses in der einfachen ist neben der Schlitzbreite und der relativen Geschwindigkeit des Schlitzes noch besonders von der Blende abhängig.

Etwas schwieriger ist die Bestimmung des Lichtverlustes in der doppelten Brennweite. Zunächst ist der Umstand in Erwägung zu ziehen, daß in der doppelten Brennweite die Zonen PO und QR in den Richtungen nach O und R Lichtabfall erleiden. Wir nehmen an, was auch ziemlich genau der Fall ist, daß der Lichtabfall gleichmäßig nach den Rändern hin stattfindet. In der nachstehenden Figur 4 möge die schraffierte Fläche die Lichtintensität graphisch wiedergeben. Dann ist klar, wenn man statt der ungleichmäßig bestrahlten Fläche von der Breite OP eine gleichmäßig bestrahlte konstruiert, daß dann deren Breite geringer wird. Die Konstruktion

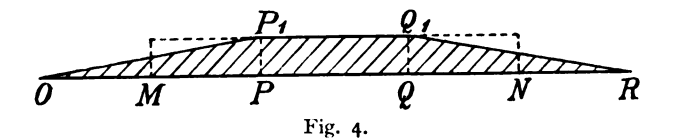


Fig. 4.

geschieht in der Weise, daß man OP und QR halbiert, Lote errichtet und sie mit den beiderseitigen Verlängerungen von P_1Q_1 zum Schnitt bringt. Von der ursprünglichen Figur werden auf beiden Seiten Dreiecke abgeschnitten, die denen kongruent sind, welche die Figur über MN zu einem Rechteck ergänzen. Es ist: $MN = OQ = PR$. Nach Figur 1 ist: $OQ = PR = 2s$.

In Figur 3 muß die ganze bestrahlte Fläche OR in eine andere von der gleichmäßigen Bestrahlung, wie sie auf der Fläche von der Breite QP herrscht, verwandelt werden. Die Breite dieser in die Rechnung einzusetzenden Fläche ist: $OP = BC$ oder $= b$.

Für Figur 2, wo Q und P in einen Punkt zusammenfallen, gilt sowohl: $OQ = 2s$
als auch: $OP = b$. $\Big\}$

Man kann sich leicht überzeugen, daß diese beiden Gleichungen nur für die Figur 2 gelten. Demnach bildet diese einen Grenzfall, und es ist weiter zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die eine oder die andere Gleichung gültig ist, um die Rechnung allgemein ausführen zu können. Offenbar besteht die Gleichung $OQ = 2s$ immer, wenn s gleich oder größer als $\frac{1}{2}b$ ist; andrerseits besteht $OP = b$, wenn s gleich oder kleiner als $\frac{1}{2}b$ ist.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, so entspricht der

Schlitzbreite s in der doppelten Brennweite eine gleichmäßig bestrahlte Fläche von $2s$ Breite. Da sich nun zwei von einer Lichtquelle bestrahlten Flächen umgekehrt wie die Lichtintensitäten verhalten, und da in diesem Falle die Längen der Flächen nicht weiter von Bedeutung sind, so kann man statt dieser die Breiten einsetzen. Es ist dann:

$$l : L = 2s : s.$$

Hierbei ist mit l die Lichtintensität in der einfachen, mit L die in der doppelten Brennweite bezeichnet. In der Gleichung hebt sich s fort, und es ist: $l : L = 2 : 1$.

Da nur der Lichtabfall in der doppelten Brennweite bestimmt werden soll, so kann man die Lichtintensität in der einfachen gleich 1 setzen. Demnach ist: $L = {}^1/_2$, d. h. in der doppelten Brennweite herrscht die halbe Lichtstärke der einfachen. Aber hiermit ist unsere Frage noch nicht erschöpfend gelöst. Es sind noch die relativen Geschwindigkeiten in der einfachen und doppelten Brennweite zu berücksichtigen. Ist z. B. die Schlitzbreite und die Schlitzgeschwindigkeit gerade so abgestimmt, daß die gleichmäßig bestrahlt angenommene Fläche beim Betrieb des Verschlusses gerade doppelt so lange belichtet wird, wie die entsprechende Fläche in der einfachen Brennweite, so wird durch diese längere Lichteinwirkung der Lichtabfall wieder wett gemacht, so daß in diesem Falle überhaupt kein Lichtverlust stattfände. Es muß demnach, um den endgültigen Lichtabfall zu bestimmen, sein: $L = {}^1/_2 \frac{V}{v}$ (mit der Einschränkung $s \leqq {}^1/_2 b$).

Auf die gleiche Weise ist die andere Formel, mit der Einschränkung $s \geqq {}^1/_2 b$, zu finden.

Es ist zunächst: $l : L = b : s$; wenn $l = 1$ gesetzt wird:

$$L = \frac{s}{b}.$$

Unter Berücksichtigung der relativen Geschwindigkeit ergibt sich:

$$L = \frac{s}{b} \frac{V}{v}.$$

Nach diesen Angaben sind als Beispiel die Werte der nachfolgenden Tabelle ermittelt worden.

Was den Gebrauch derselben anlangt, verweise ich auf meinen diesbezüglichen Aufsatz in dem „Atelier des Photographen“ (Augustnummer 1904).

mm	2	4	6	9	12	15	20	25
	1/25							
40	1/24	1/24	1/23	1/22	1/22	1/21	1/20	1/19
	0,52	0,52	0,56	0,56	0,56	0,59	0,62	0,67
	1/35							
30	1/34	1/33	1/32	1/30	1/29	1/28	1/26	1/25
	0,52	0,52	0,56	0,59	0,59	0,62	0,67	0,71
	1/50							
20	1/48	1/45	1/43	1/41	1/38	1/36	1/33	1/31
	0,52	0,56	0,59	0,62	0,67	0,71	0,77	0,84
	1/100							
10	1/91	1/83	1/77	1/69	1/66	1/57	1/50	1/44
	0,56	0,59	0,67	0,71	0,77	0.91	1,00	0.91
	1/200							
5	1/167	1/143	1/125	1/105	0 91	1/80	1/67	1/57
	0,59	0,71	0,84	1,00	0,91	0,84	0.77	0,71
	1/500							
2	1/333	1/250	1/200	1/154	1/125	1/105	1/83	1/69
	0.77	1,00	0,84	0,71	0,67	0,62	0,59	0,59

(Eingegangen am 18. Juli 1904.)

Über einen photographischen Entwicklungsprozeß, der feinkörnige Bilder ergibt.

Von A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz.

(Aus dem Französischen übersetzt von W. v. Rüdiger.)

In unserer früheren Mitteilung[1] haben wir zwei neue Entwicklungssubstanzen, nämlich das *Paraphenylendiamin* und das *Orthoamidophenol* angekündigt, welche in wässeriger Lösung von schwefligsaurem Natrium angewendet, Bilder von schönem feinen Korn erzeugen, deren Aussehen sich mit solchen durch Kollodiumprozeß gewonnenen vergleichen läßt.

In vorliegender Abhandlung soll einesteils die Möglichkeit untersucht werden, wie Bilder mit Feinkorn auch vermittelst anderer Ent-

1) Bull. de la Soc. franc. de Phot. Juni 1900.



wickler wie Paraphenylendiamin und Orthoamidophenol sich gewinnen lassen, und andernteils, wie die genauen Bedingungen für die Silberkornbildung in diesem besonderen Falle sich bestimmen lassen.

Auf Grund unserer mit Handelsware von verschiedenen Entwicklern ausgeführten Versuche haben wir uns überzeugt, daß es zur Erzeugung von Silberbildern mit Feinkorn unerläßlich ist, die zwei folgenden Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen.

1. Langsam entwickeln, sei es durch Hinzufügung eines das Kommen des Bildes verzögernden Reagens im Entwicklungsbade, sei es durch passende Verdünnung der Lösung.

2. Beifügung eines Lösungsmittels für Bromsilber in das Bad. Dieses Lösungsmittel darf aber nicht in zu großer Menge zugesetzt werden, damit es nicht das Silber bereits aufgelöst hat, bevor das Bild gekommen ist.

Als am meisten geeignete Substanz zur Erfüllung dieser Bedingung erscheint Chlorammonium in Dosen von 15—20 g für 100 ccm des Bades.

Ammoniumchlorid löst ein Geringes von dem empfindlichen Silberniederschlag auf, und man hat sodann im Bade eine Mischung des löslichen Silbersalzes und des Entwicklers. Unter diesen Umständen trachtet der Entwickler danach, das aufgelöste Silber im Bade zu reduzieren, und man befindet sich ungefähr in der Lage, wie beim nassen Kollodverfahren; es entsteht nämlich zu gleicher Zeit neben der gewöhnlichen chemischen eine wirkliche physikalische Entwicklung. Die Bilder zeigen ein gleiches Aussehen wie Kollodiumbilder. Es ist begreiflich, daß das Phänomen nur dann vor sich geht, wenn alle Bedingungen zu seinem Erscheinen genau erfüllt sind und der Entwicklungsprozeß sich gut abspielt. Ohne Zweifel müssen bestimmte gegenseitige Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der direkten chemischen Entwicklung und derjenigen der Silberreduktion in der Lösung vorhanden sein. Außerdem ist zu beachten, daß nicht alle Lösungsmittel für Bromsilber in gleichem Maße geeignet sind, um das Phänomen hervorzurufen.

Die in Rede stehenden Entwickler Paraphenylendiamin und Orthoamidophenol erzeugen, wie gesagt, Bilder mit Feinkorn auch ohne Hinzufügung eines besonderen Verzögerungsmittels oder eines Lösungsmittels für Bromsilber und geben bessere Bilder wie alle anderen Entwickler. Dazu kommt, daß ihre Zusammensetzung selber alle Bedingungen zur Erzeugung von Feinkornbildern in sich vereinigt.

In der Tat besitzen sie gleichzeitig schwach reduzierende und Bromsilber lösende Eigenschaften. Nach unseren Erfahrungen löst Paraphenylendiamin 0,140 g Bromsilber und Orthoamidophenol 0,134 g in 100 ccm des Bades.[1])

Wenn man Paramidophenol in Gegenwart von schwefligsaurem Natrium unter gleichen Bedingungen wie sein isomeres Orthoamidophenol benutzt, so erhält man kein Feinkornsilberbild, denn die Entwicklungs-

---

1) Eine Lösung von schwefligsaurem Natrium von gleichem Gehalt wie die der Entwickler (6 %), die keine reduzierenden Substanzen enthält, löst nur 0,112 g Bromsilber auf.



energie des ersteren ist bedeutend stärker als die der Orthoverbindung. Aber durch Zusatz von Chlorammonium erhält man feinkörnige Silberbilder, wie mit Orthoamidophenol.

Praktische Anleitung.

Die beste Entwicklungsform wurde mit schnell wirkenden Emulsionen erzielt, welche Bilder von normaler Intensität ohne jeglichen Schleier lieferten und sich auch besonders gut für Reproduktionen eigneten. Die Mischung ist folgende:

Wasser	1000 g
Paraphenylendiamin	10 „
Schwefligsaures Natrium (wasserfreies) .	60 „

Diese Methode dürfte sich ausgezeichnet eignen zur Herstellung von Klischees für Vergrößerungen.

Das Korn, welches das Silber des Bildes bildet, ist sehr viel feiner als dasjenige der üblichen Negative, weshalb man die Vergrößerung bedeutend weiter treiben kann, ohne daß das Korn sichtbar wird und die Halbschatten unterdrückt erscheinen.

Mit langsam entwickelnden Emulsionen eignet sich dieses Verfahren besonders zur Erzielung schöner Diapositive, denn es verleiht den Bildern einen angenehmen braunvioletten Ton, welcher sich nach Belieben je nach Zusammensetzung des Entwicklers ändern läßt.

Abgesehen von dem Paraphenylendiaminentwickler, welcher eine Tonänderung je nach Wahl der Reagentien zuläßt, erzielt man auch sehr schöne Töne für Diapositive mit dem normalen Hydrochinonentwickler unter Hinzufügung von 5—30 g Chlorammonium auf je 100 ccm des Bades, je nachdem man die Töne heller oder dunkler wünscht.

(Eingegangen am 5. September 1904.)

Beitrag zur Frage nach der Haltbarkeit der Silberdrucke.

Von Raph. Ed. Liesegang.

Baekeland sagt in einer Arbeit über die „Tonende Wirkung einer Mischung aus Natriumthiosulfat und Alaun“,[1]) daß die durch Überbelichtung und schwachen Entwickler farbig entwickelten Bilder auf Chlor- oder Chlorbromsilberschichten (ohne Silbernitratüberschuß) sehr unbeständig seien. Nach meinen Erfahrungen darf dieser Satz, welchen Baekeland aus seinen Studien über das Veloxpapier zieht, nicht verallgemeinert werden. Es lassen sich Emulsionen mit ungereiften Silber-

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **II.** 1904. 246.

haloiden herstellen, welche farbige Bilder von außerordentlich großer Beständigkeit ergeben.

Der Unterschied ist zum Teil physikalisch erklärbar: Entwickelt man Papiere der Veloxklasse (z. B. Velox, Lenta, St. Lukas, Tula) mit einem bromkalireichen Hydrochinon-Soda-Entwickler, so geben diese Papiere, welche mit Metol-Hydrochinon oder mit Edinol sehr tiefschwarze Bilder geben, rote bis gelbe Bilder. Die Kraft derselben ist auch nicht annähernd mit jener der schwarzen zu vergleichen. Es ist selbstverständlich, daß die Haltbarkeit solcher farbigen Bilder unter sonst gleichen Bedingungen geringer ist, als diejenige der schwarzen.

Gelingt es, die Tiefe der Bilder zu vermehren, so muß gleichzeitig die Haltbarkeit steigen. Bei den genannten Papieren der Veloxklasse ist dies nicht möglich, ohne die Reinheit der Farbe gleichzeitig zu opfern. Der zur Vermehrung der Kraft nötige Zusatz einer stärkeren Entwicklersubstanz (Metol, Edinol etc.) bringt gleich etwas Schwärzliches in das Bild hinein. Dagegen gelingt die Erzeugung reinfarbiger Bilder mit großen Tiefen leicht mit einem Chlorsilber-Emulsionspapier, welches sich bez. der Bereitung prinzipiell von der Veloxklasse unterscheidet: mit dem sog. Pan-Papier. Selbst gelbe Bilder auf diesem Papier, welche sich wegen der feinsten Verteilung des Silbers theoretisch am schlechtesten halten sollten, sind in sechs Jahren ganz unverändert geblieben.

Welch außerordentliche Bedeutung die Tiefe der Kopien auf deren Haltbarkeit hat, geht auch aus folgendem hervor: Vor der Einführung der Goldtonung wurden die auskopierten oder physikalisch entwickelten Silberpapiere fast sämtlich der tonenden Wirkung eines frisch angesäuerten Fixierbades unterworfen. Man ist geneigt, darüber zu erstaunen, wie ausgezeichnet sich diese 40 und mehr Jahre alten Drucke trotz zweifelloser Schwefeltonung gehalten haben. Die Bilder sind nach Negativen hergestellt, welche mittels des nassen Collodion-Verfahrens bereitet wurden. Kopien nach den sehr viel flaueren Bromsilbergelatine-Negativen dürfte man dieser Behandlung nicht unterwerfen, ohne ein baldiges Verderben befürchten zu müssen.

(Eingegangen am 14. Oktober 1904.)

Einfach- und Mehrfachfunkenphotographie.[1])

Von W. v. Rüdiger.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die vorteilhaften Eigenschaften des elektrischen Funkens als Lichtquelle für photographische Aufnahmen sind genügend bekannt, so daß

1) L. Mach, Ber. Wien. Akad. **95. 98. 105.** Abt. IIa. Wien 1887. 1889. 1896. Fr. Gerold & Sohn. — Kranzfelder und W. Schwinning, Medicinal-Abt. d. Königl. Preuß. Kriegsministerium. Berlin 1903.



sie hier keiner näheren Erörterung bedürfen. Was aber weniger bekannt sein dürfte, sind die ausgezeichneten Erfolge, welche sich mit seiner Hilfe bei Momentaufnahmen von sehr schnell bewegten Gegenständen, z. B. fliegenden Geschossen, erzielen lassen. Während man bisher bei Moment- und kinematographischen Aufnahmen als untere Grenze der Belichtungszeit im allgemeinen 1 : 2000 Sek. annimmt, genügt dies z. B. bei Geschoßaufnahmen keineswegs. Hierbei darf die Lichtwirkung des elektrischen Funkens 1 : 1000000 Sek. Belichtungszeit nicht überschreiten, denn moderne, kleinkalibrige Geschosse legen in dieser kurzen Zeitspanne bereits einen Weg von $^3/_4$ mm zurück. Die einzige hier zum Ziele führende Methode ist die Benutzung des Entladungsfunkens einer Leydener Flasche, wie dies zuerst L. Mach in Wien im Jahre 1887[1]) und später in Pola im Jahre 1888[2]) bei seinen schön gelungenen Aufnahmen fliegender Geschosse gezeigt hat.

Prof. Mach darf unbedingt als Vater der Funkenphotographie angesehen werden. Seine ersten Einrichtungen und Theorien bilden die Grundlage für die allerneuesten Vervollkommnungen, und da wir diese zum Verständnis der *Mehrfachfunkenphotographie* nicht entbehren können, so wollen wir mit der Beschreibung seiner Methode beginnen.

Einfachfunkenphotographie.

Mit der photographischen Aufnahme fliegender Geschosse verfolgt man das Ziel, gleichzeitig mit dem Geschoß auch den Zustand der umgebenden Luft auf die Platte zu bringen. Demnach werden die dazu gehörigen Apparate folgende Bedingungen erfüllen müssen:

1. Zweckmäßige Schaltung der nötigen elektrischen Apparate.
2. Zweckmäßige Einrichtung und Aufstellung der nötigen optischen Apparate.
3. Ausschluß alles fremden Lichts. Also vollständig verdunkelter Raum.

Der elektrische Funke, dessen Lichtwirkung, wie gesagt, nur etwa 1 millionstel Sekunde dauern darf, springt bei *F* zwischen zwei Drähten über (Fig. 1). Sein Licht fällt durch eine Beleuchtungslinse *B* auf den Hohlspiegel *S* und wird von diesem in das Objektiv *O* der Kamera *C* und damit auf die photographische Platte geworfen. Der Funke beleuchtet also alle im Lichtkegel *SO* sich befindenden Gegenstände sehr hell. Es ist begreiflich, daß das Geschoß selber den Beleuchtungsfunken auslösen muß, wenn es während des Fluges auf die photographische Platte kommen soll, und zwar muß das Geschoß gerade in dem Moment die Auslösungsvorrichtung treffen, in welchem es sich im Lichtkegel *SO* befindet. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Geschoß eine auf beiden Seiten mit Stanniol belegte Paraffinplatte *A* durchschlagen läßt, deren obere Belegung mit der Leydener Flasche *L* und deren untere mit der Funkenstrecke *F* in leitender Verbindung steht. — Da die

1) L. Mach, Ber. Wien. Akad. **95.** Abt. IIa. 765.
2) L. Mach, Ber. Wien. Akad. **98.** Abt. IIa. 1310.

eine Stanniolbelegung mit der Leydener Flasche *L*, die andere mit der Funkenstrecke *F* verbunden ist, so muß ein Entladungsfunke bei *F* in dem Moment überspringen, wann das Geschoß beide Stanniolbelegungen verbindet. Vorher hatte das isolierende Paraffin einen Widerstand gebildet und ein Übergehen von Funken verhindert. Der Funke springt bei *A* und bei *F gleichzeitig* über, so daß das Geschoß in dem aufblitzenden Lichtkegel sich befindet und auf die photographische Platte fixiert wird. Der Vollständigkeit halber ist noch zu bemerken, daß die Ladung der Leydener Flasche *L* und der Funkenstrecke *ILAF* durch eine Influenzmaschine *I* besorgt wird.

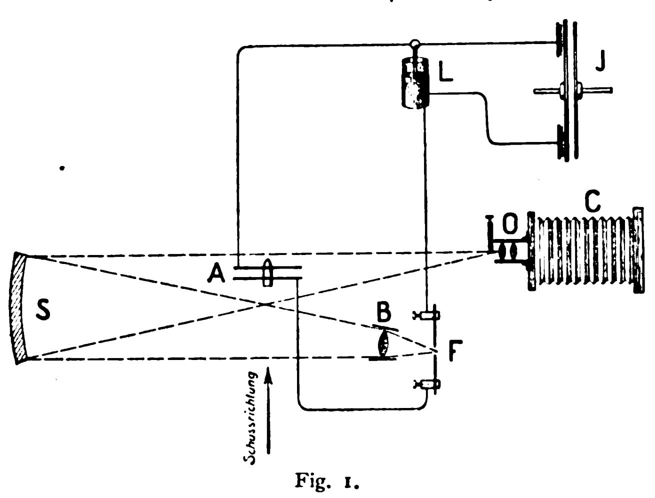


Fig. 1.

Wir haben absichtlich hier der Machschen Einrichtung mit *einfachster Schaltung* eine ausführlichere Besprechung eingeräumt, weil diese, wie gesagt, die Grundlage bildet für die später zu beschreibende kompliziertere Schaltung zur Mehrfachfunkenphotographie.

Selbstverständlich lassen sich auch mit anderen Schaltungs- und Auslösungsvorrichtungen gleich gute und sichere Erfolge erzielen. So z. B. hat Prof. Mach die nachstehende Einrichtung (Fig. 2) geschaffen, um Geschosse nebst der von ihnen mitgeführten, bezw. vor ihnen her zusammengepreßten Luft *frei im Gesichtsfeld fliegend* photographisch aufzunehmen.

Zu diesem Ende wird die Auslösungsvorrichtung *A* derartig in den Entladungskreis *ILRAFl* eingeschaltet, daß der Funke erst bei *F* überspringt, nachdem sich das Geschoß bereits eine Strecke weit, etwa $^1/_2$ m, jenseits der Auslösungsstelle *A* befindet. In Fig. 2 zeigt sich die größere Flasche *L* mit einem kleineren *l* verbunden, welche letztere sich über die Funkenstrecke *F* in die größere Flasche entladet, sobald bei *A* ein Funke auftritt.

Um diesen Funken bei *A* hervorzurufen, läßt man das fliegende Geschoß die kleine Holztrommel *T* passieren, welche mittels eines hohlen, in eine feine Spitze endigenden Röhrchens *R* unmittelbar vor der Funkenstrecke *A* angebracht ist.[1]) Die Spitze des Rohrs ragt in eine brennende kleine Gasflamme hinein. Sobald nun das Geschoß die Trommel passiert, entsteht in letzterer ein Luftstrom, der sich durch das Rohr *R* fortpflanzt und heiße Gase in die Funkenstrecke bläst. Da heiße Gase die Elektrizität sehr gut leiten, so springt ein Funke bei *A* und gleichzeitig infolge der leitenden Verbindungen zwischen den beiden Leydener Flaschen auch bei *F* über. Zwischen dem Moment, wann

Aufnahme frei im Gesichtsfeld fliegender Geschosse

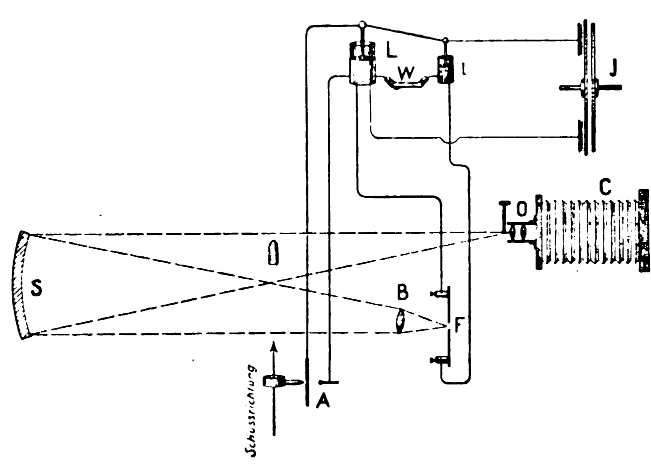


Fig. 2.

das Geschoß die Trommel *T* passiert und die Funkenentladungen erfolgen, muß eine kurze Zeit verstreichen, damit das Geschoß einen entsprechenden Weg zurückgelegt hat, dessen passende Länge durch Versuche ermittelt und mit den übrigen Einrichtungen in Einklang gebracht werden kann.

Die Ladung der Funkenstrecke *ILRAFl* geschieht, wie bei der vorigen Schaltung, durch eine Influenzmaschine *I*. Um beide Leydener Flaschen gleichzeitig laden zu können, sind deren äußere Belegungen durch einen Wasserwiderstand *W* verbunden, der für die Funkenentladung einen stärkeren Widerstand als die Funkenstrecke *F* bildet.

Mit dem vorstehend beschriebenen Apparat würde man zunächst nur das Geschoß selber, aber noch nicht die umgebenden Luftwellen erhalten. Um diese zu photographieren, bedarf es der Anwendung eines

1) L. Mach, Ber. Wien. Akad. **105.** Abt. IIa. 612. Wien 1896. Fr. Gerold & Sohn.

Einzelaufnahmen mit Machscher Funkenphotographie.

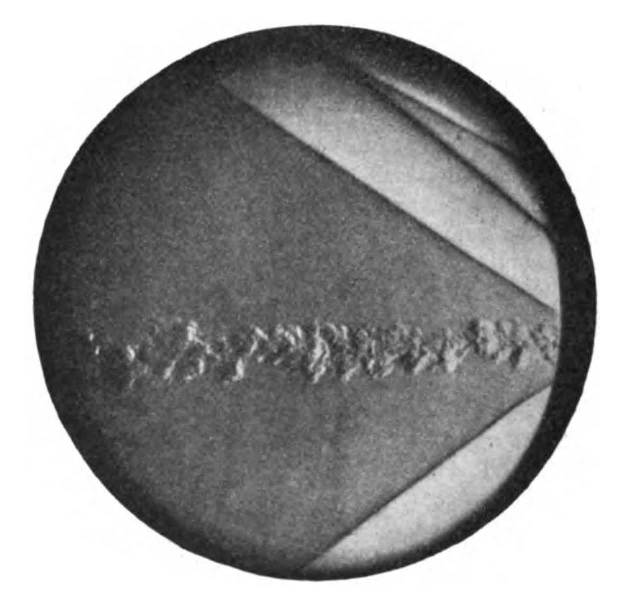


Fig. 3.
Schußkanal und Kopfwelle eines Geschosses 88.

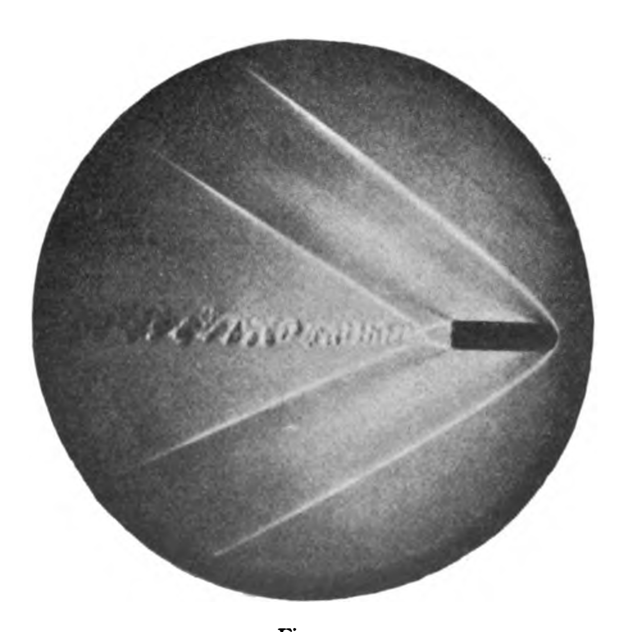


Fig. 4.
Schußkanal und Kopfwelle eines Geschosses aus preuß. Infant.-Gewehr, Modell 88.
v = 640 m/sec. 0,45 der natürlichen Größe.

weiteren Kunstgriffs, nämlich der Töpler*schen Schlierenmethode,*[1]) welche es ermöglicht, Stellen in der Luft, die mit dem Auge deshalb nicht wahrgenommen werden können, weil sie durchsichtig sind, die aber ein anderes Brechungsvermögen für Lichtstrahlen als die umgebende Atmosphäre besitzen und infolgedessen die Möglichkeit bieten, daß man diese Unterschiede leicht auf eine photographische Platte fixieren kann. Unser beschränkter Raum gestattet leider nicht, das Wesen und die Wirkungen der Schlierenmethode hier eingehender zu behandeln, wir glauben aber auch dies Verfahren als bekannt voraussetzen zu dürfen. Nur darauf möchten wir aufmerksam machen, daß die Schlierenblende mit Mikrometereinrichtung und die Schneide der Blende mit abgeschärftem Metall- oder Elfenbeinlineal versehen und sehr genau eingestellt sein muß,[2]) damit die Aufnahme glückt.

Auf Fig. 2 nochmals verweisend, finden wir die Schlierenblende *D* vor dem Objektiv *O* der Kamera *C* angebracht. Nachdem man die Schlierenblende in *empfindliche Einstellung* gebracht und die beiden Leydener Flaschen mittels der Influenzmaschine *I* so stark geladen hat, daß zwischen *R* und *A* gerade noch kein Funke überspringt, schießt man durch die Trommel *T*.

Dann erfolgt der Luftstoß, die Funkenentladungen bei *A* und *F*, das Geschoß befindet sich mit den umgebenden Luftwellen innerhalb des Beleuchtungskegels *SO* und die lichtempfindliche Platte in der Kamera vermag die Vorgänge sehr scharf zu fixieren.[3]) Wiederholt muß nochmals werden, daß alle solche Aufnahmen nur in einem absolut dunklen Raum gemacht werden können und daß man nicht auf Erfolg rechnen darf, gleichzeitig mit dem Geschoß auch eine scharfe Aufnahme der Luftwellen zu erzielen, wenn nicht die Fluggeschwindigkeit *v* des Geschosses die Schallgeschwindizkeit *c* (340 m/sec) übersteigt. Denn die Schallwellen verursachen die Luftwellen.) Das Geschoß des Werndlgewehrs, welches Prof. Mach zu seinen Versuchen vornehmlich benutzte, besitzt 438 m/sec Anfangsgeschwindigkeit, dasjenige des preußischen Infanteriegewehrs, welches für die neueren Versuche von Dr. Schwinning in Betracht kommt, Modell M. 88, besitzt 640 m/sec Anfangsgeschwindigkeit und bei 800 m Entfernung mit verkürzter Ladung 288 m/sec im Ziel. Die auf vorstehender Seite dargestellten Fig. 3 und 4 sind Einzelaufnahmen mit Machscher Funkenphotographie. Wir behalten uns vor, die sehr interessante Theorie der Entstehung der Luftwellen und deren photographische Aufnahmen in einem späteren Artikel ausführlicher zu behandeln.

---

1) O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik. II. 404. Braunschweig 1904. Fr. Vieweg & Sohn.

2) L. Mach. Ber. Wien. Akad. **105.** Abt. IIa. 608. Wien 1896. Fr. Gerold & Sohn.

3) L. Mach, Ber. Wien. Akad. **95.** 767 u. **98.** 1310. Wien 1887 u. 1890. Fr. Gerold & Sohn.

Mehrfachfunkenphotographie.

Während die Machschen Bilder Einzelaufnahmen waren, haben wir es bei der von Herrn Dr. W. Schwinning,[1]) Oberingenieur bei der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg. erfundenen Methode, mit sog. *Serienaufnahmen* zu tun, d. h. in der kurzen Zeitspanne von 1 millionstel Sekunde werden sechs einzelne getrennte aufeinander folgende Bilder aufgenommen. Man hat diese Methode in dem genannten Institut während mehrjähriger Versuche ausgebildet in der speziellen Absicht, um die Kleinkalibergeschoßwirkung auf den menschlichen Körper vom praktischen Standpunkt der Kriegschirurgie mit allen der Neuzeit zu Gebote stehenden Hilfsmitteln zu erforschen.

Von diesen Gesichtspunkten aus sind die Schwinningschen Einrichtungen getroffen. Sie schließen sich im wesentlichen an die beschriebenen Machschen an, aber sie haben anstatt *einer* Funkenauslösung deren *sieben* und an Stelle einer einzigen feststehenden photographischen Platte ein mit 4000—8000 Umdrehungen in der Minute rotierendes Zelluloidfilm.

Wenn es sich z. B. darum handelt, einen Knochen zu durchschießen und dessen Bild mehrmals in verschiedenen Augenblicken zu photographieren, nachdem das Geschoß bereits $^1/_2$—1—2 m vom Knochen entfernt ist, damit man die Bewegungen der Splitter und die Geschwindigkeit derselben verfolgen kann, so müssen relbstredend auch die bestimmte Anzahl von Funkenauslösungen, je nachdem mehrere Bilder gewünscht werden, und ebensoviele frische photographische Platten vorhanden sein.

Dr. Schwinning hat diese Aufgabe in folgender Weise gelöst. In Fig. 5 sind L_1, L_2, L_3 usw. eine Anzahl Leydener Flaschen, deren äußere Belegungen sämtlich untereinander und mit dem *einen* Pol der Funkenstrecke F verbunden sind. Die inneren Belegungen der Flaschen führen unter Zwischenschaltung von Auslösevorrichtungen A_1, A_2, A_3 usw. zu doppelseitig mit Stanniol belegten Paraffinplatten zu dem *anderen* Pol der Funkenstrecke. Der Knochen befindet sich im Lichtkegel SO bei K. Die Flugrichtung des Geschosses ist in der Figur durch den Pfeil angedeutet. Das Geschoß durchschlägt also zunächst den Knochen und dann nacheinander die sämtlichen Paraffinplatten. Wenn das Geschoß zunächst die Platte A trifft, so entladet sich die erste Flasche L_1 durch die Funkenstrecke F. Das Funkenlicht fällt auf den Spiegel S und von diesem in das photographische Objektiv O der Kamera C, wobei es den Knochen hell erleuchtet. Desgleichen folgen die Funken beim Durchschlagen der zweiten und folgenden Platten.

Um sicher zu arbeiten und zu verhindern, daß bei diesen ferneren Durchschlägen keine Funken ausbleiben, ist die Einschaltung von Funkenwiderständen W_1, W_2, W_3 usw. von gleicher Größe, 8 mm, wie die

1) Die Funkenphotographie, insbesondere die Mehrfachfunkenphotographie, von Dr. Kranzfelder und Dr. W. Schwinning. S. 12. Berlin 1903. Medizinal-Abt. d. Königl. Preuß. Kriegsministeriums.

Funkenstrecke *F* nötig. Ohne solche Widerstände könnte nämlich beim Durchschlagen der 2., 3. und folgenden Platten öfters kein neuer Funke bei *F* auftreten, weil durch die Platte *A* bereits eine Verbindung vorhanden ist und die 2. und 3. Leydener Flasche sich nicht durch die größeren Widerstand bietende Funkenstrecke *F*, sondern auf dem bequemeren widerstandslosen Weg über die erste Platte *A* in die leere Flasche L_1 entladen würde.

Die Leydener Flaschen werden mittels der Influenzmaschine *I* unter Zwischenschaltung eines Ausschalters *U* geladen, der kurz vor dem Schluß herausgezogen wird; um die Verbindung der inneren Belegungen der

Einrichtung zur Mehrfachfunkenphotographie.

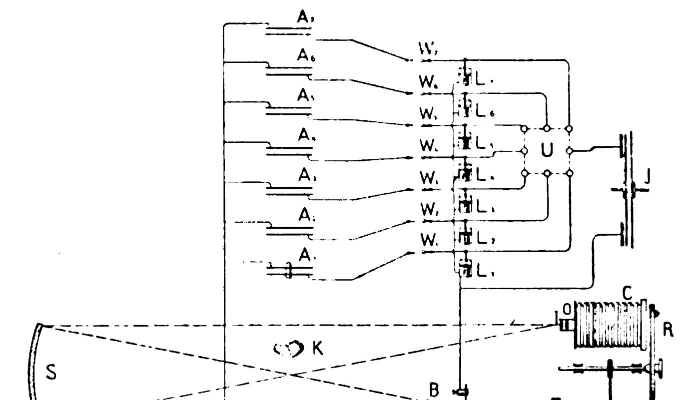


Fig. 5.

Flaschen mit der Influenzmaschine zu unterbrechen. Letztere war bei den hier in Rede stehenden Versuchen nach Wimshurstschem Muster mit Hartgummischeiben von 45 cm Durchmesser konstruiert. Die Ladung wurde durch eine Maßflasche kontrolliert. Sobald die günstigste Ladung erreicht war, wurde die Verbindung der Flaschen durch den Ausschalter unterbrochen und auf ein Signal der Schuß abgefeuert. Der Ausschalter ist aus Quecksilbernäpfchen gebildet, welche auf Hartgummisäulen stehen und untereinander durch eine momentan zu entfernende leitende Brücke verbunden sind.

Zur Spiegeleinrichtung wurde ein von C. Zeiß in Jena gefertigter, außen versilberter Glasspiegel von 335 mm Öffnung und 7 mm Krümmungshalbmesser benutzt. Von Hand verstellbare und mit Mikrometer versehene Vorrichtungen gestatten den Spiegel um die Horizontal- und Vertikalachse zu drehen. Es darf hier aber nicht übersehen werden, daß nur die Hälfte der Spiegelöffnung ein nutzbares Gesichtsfeld liefert, also in unserem Falle nur 165 mm Gesichtsfeld. Prinzipiell liegt hierin keine

Einschränkung, denn der Einstellung eines größeren Spiegels steht kein Hindernis im Wege, nur allein die Kostenfrage wirkt hierbei entscheidend.

Es erübrigt noch die Beschreibung der höchst originellen und sinnreichen Einrichtung für die Bilderaufnahme. Diese muß begreiflicherweise so beschaffen sein, daß die durch die aufeinanderfolgenden Funken erzeugten Bilder sich nicht auf der photographischen Platte überdecken. Also muß die letztere sich sehr schnell bewegen. Dies wird, wie schon zuvor angedeutet, vermittelst einer hinter der Kamera *C* (Fig. 3) schnell rotierenden Stahlscheibe, auf welcher ein Zelluloidfilm befestigt ist, erreicht. Die Stahlscheibe hat 240 mm Durchmesser und bewegt sich mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 50—100 m in 1 Sek., entsprechend 4000—8000 Umdrehungen in 1 Min. Während der kurzen Zeit zwischen dem 1. und 2. Funken, etwa der 3000. Teil einer Sekunde, hat sich der Film bereits ein Stück bewegt, so daß jedes Bild auf eine neue noch nicht belichtete Stelle des Films fällt. Da die Belichtungszeit selbst so ungemein kurz ist, wird die Schärfe der Bilder durch die Bewegung der Platte nicht beeinträchtigt. Die Zeit zwischen zwei Aufnahmen kann deshalb im Gegensatz zum Kinematographen sehr weit herabgedrückt werden. Es dürfte auch keine Schwierigkeiten bieten, durch Erhöhung der Umdrehungszahl unter den 3000. Teil einer Sekunde zu gehen. Die rotierende Stahlscheibe *R* (Fig. 3), welche mit einer in Kugellagern laufenden Welle durch Konus und Keil verbunden ist, wird durch einen kleinen Elektromotor *E* von $^1/_3$ PS. angetrieben. Die Zahl ihrer Umdrehungen wird durch einen Umdrehungszähler gefunden, welcher erschütterungsfrei auf einem getrennten Gestell montiert ist. Die Umfangsgeschwindigkeit der Stahlscheibe wird durch Änderung der Umdrehungszahl des Elektromotors reguliert.

Diese Einrichtungen ermöglichen genaue Messungen der Zeit, welche zwischen der einen und der anderen Aufnahme der einzelnen Bilder verflossen ist, in dem man die einzelne Bogenmasse auf dem Film bestimmt. Ist n die Umdrehungszahl in der Minute, b der Abstand (in Millimetern) zweier Aufnahmen in Bogenmaß auf einem Kreise von D Durchmesser (in Millimetern), so ist die Zeit

$$t = \frac{60\,b}{\pi \cdot n \cdot D} = 19{,}10\,\frac{b}{n \cdot D}\ \text{Sek.}$$

Die Bestimmung des Abstandes erfolgt auf einem vor der Aufnahme auf dem Film gezogenen Kreis unter Zuhilfenahme eines kleinen Lineals, welches an der einen Seite ein der Größe der Bilder entsprechendes rundes Scheibchen trägt. Das Lineal wird mit seiner Kante an eine im Mittelpunkt eines Kreises senkrecht eingesteckte Nadel angelegt und das Scheibchen nacheinander mit den einzelnen Bildern zur Deckung gebracht. Der Schnittpunkt der Linealkante mit dem Meßkreise wird bezeichnet und der Abstand der Punkte mit dem Zirkel ermittelt. Die so als Sehnen ermittelten Abstände werden sodann auf Bogenmaß umgerechnet.

Als Films wurden gewöhnliche, höchst empfindliche Agfafilms verwendet und mit Glycin entwickelt.



Referate.

Physiologische Optik.

L. Heine. Zur Frage der binokularen Tiefenwahrnehmung auf Grund von Doppelbildern. (Arch. für die gesamte Physiologie v. Pflüger. 1904. Bd. 104. S. 316.)

Durch Versuche von Tschermak und Höfer wurde festgestellt, daß eine Versuchsperson ein Objekt, das sie in Doppelbildern wahrnimmt, vor oder hinter einem binokular fixierten Punkt liegend erkennen kann. Im Anschluß daran legte sich Heine die Frage vor, ob dies auch dann geschieht, wenn die Versuchsperson im Unklaren darüber ist, ob sie *ein* Objekt in binokularen Doppelbildern, oder ob sie von *zwei* der Form nach gleichen Objekten mit jedem Auge nur ein einziges, diese beiden aber mit nicht identischen (also disparaten) Netzhautstellen sieht.

Die Versuchsanordnung ist der gestellten Aufgabe entsprechend so getroffen, daß die Versuchsperson außer einem fixierten Punkte *ein* Objekt in binokularen Doppelbildern beobachtet, auf der anderen Seite des fixierten Punktes dagegen zwei Objekte von gleicher Gestalt, von denen aber mit jedem Auge nur ein einziges wahrgenommen wird. Diese Bedingungen sind dadurch zu erreichen, daß die Versuchsperson durch eine Brille sieht, deren eines Glas rot, das andere grün ist. Das eine Objekt, das mit beiden Augen gesehen werden soll, wird durch eine weiße, das andere aber durch eine rote und eine grüne Scheibe dargestellt. Bei dieser Anordnung ist es unmöglich zu erkennen, ob die Doppelbilder durch *ein* weißes Objekt oder durch *zwei* farbige bedingt sind.

Die *beiden* monokularen auf disparate Netzhautstellen fallenden gegenfarbigen Reize werden so lokalisiert, als ob sie von *einem* Objekt herrührten. Ob dieses Objekt vor oder hinter die durch den fixierten Punkt gelegte Frontalebene verlegt wird, hängt natürlich ganz vom Verhältnis der Lage der beiden farbigen Objekte zur Lage der farbigen Brillengläser ab.

Werden die beiden farbigen Objekte so gewählt, daß ihre Formen sich nicht decken, z. B. als Dreiecke, von denen das eine die Spitze nach oben, das andere nach unten kehrt, dann kommt keine Lokalisation in dem beschriebenen Sinne zustande.

Aus den Ergebnissen zieht Verf. den Schluß, *daß ein gewisser Zwang besteht, binokulare Doppelbilder, die der Form nach sehr ähnlich sind — trotz Gegenfarbigkeit — auch dann auf* **ein** *äußeres Objekt zu beziehen, wenn die Versuchsperson nicht gezwungen ist, den Doppeleindruck von* **einem** *Außenobjekt herzuleiten.*

Basler.

F. Schenck. Über intermittierende Netzhautreizung. Elfte Mitteilung. (Arch. für die gesamte Physiologie v. Pflüger. 1904. Bd. 104. S. 243.)

In seiner neunten Mitteilung beschrieb Schenck seinen „Hauptversuch“, der darin bestand, daß zwei rotierende Scheiben miteinander

verglichen wurden. Die eine war zusammengesetzt aus zwei weißen und zwei schwarzen Sektoren von 90°, welche so angeordnet waren, daß immer ein schwarzer und weißer abwechselten. Die andere Scheibe war so hergestellt, daß auf beiden Seiten eines schwarzen Sektors von 90° je ein weißer von 45° sich befand, während die übrigen 180° durch ein *Grau* ausgefüllt waren, welches der Mischung des *Weiß* und *Schwarz* entsprach. Es wurde nun untersucht, wie schnell man die beiden Scheiben drehen muß, um eine gleichmäßige Mischung zu erhalten. Dabei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß die halbgraue Scheibe rascher gedreht werden mußte als die zuerst beschriebene.

Marbe behauptete demgegenüber, diese Arbeit biete nichts neues, da sich die beschriebene Tatsache aus den bisher bekannten Gesetzen ableiten lasse.

In der jetzigen Mitteilung wird vom Verf. speziell auf folgende Punkte Nachdruck gelegt:

Da in beiden Scheiben gleich viele Sektoren vorhanden sind, ist auch die Konturenbewegung die gleiche.

Bei gleicher Bewegungsgeschwindigkeit ist die mittlere Reizdauer dieselbe.

Die Sektoren sind so gewählt, daß auch die mittlere Lichtintensität bei beiden Scheiben nicht verschieden ist. Demnach kann ein Einfluß der Verschiedenheit der Konturenbewegung, der mittleren Reizdauer, sowie der mittleren Lichtintensität nicht in Frage kommen.

Dagegen ist bei der halbgrauen Scheibe ein Unterschied der Reizdauern vorhanden und ebenso ist bei dieser Scheibe die Differenz der Reizintensitäten geringer, wenigstens an den Grenzen zwischen *Grau* und *Weiß*.

Gerade aus diesem Grunde wäre nach den früher bekannten Gesetzen das Gegenteil zu erwarten gewesen.

Die Behauptung Marbes, daß bei verschiedenen Versuchen von Schenck die Zunahme der kritischen Periodendauer nur auf Zunahme des Reizdauerunterschiedes beruhe, ist deshalb hinfällig, weil die kritische Periodendauer in Schencks Versuchen viel mehr wächst, als dies nach der Berechnung geschehen müßte. Diese Überlegung veranlaßte den Verf. selbst Versuche anzustellen über den Einfluß des Reizdauerunterschiedes auf die kritische Periodendauer.

Dabei wurden fünf Scheiben mit je vier abwechselnd schwarzen und weißen Sektoren verwendet. Die Größe der Sektoren war bei den fünf Scheiben so eingerichtet, daß der mittlere Reizdauerunterschied bei jeder Scheibe ein anderer war.

Es ergab sich dabei, daß je nach Anordnung der Sektoren bei größerem Reizdauerunterschied manchmal eine kürzere kritische Periodendauer zu beobachten war.

Ein Einfluß der Konturenbewegung kann bei den Schenckschen Versuchen nicht in Betracht kommen, da derselbe sich nur bei direkter Beobachtung von Kreiselscheiben fühlbar macht. Deshalb beobachtete Verf. stets durch einen Spalt oder ein Loch. Bei dieser Versuchsanordnung kann die Sektorenzahl bis auf 64 erhöht werden, ohne daß sich ein Einfluß der Konturenbewegung fühlbar macht. Basler.

A. Polacki (Paris). Wirkungen des Chromatismus des Auges beim Wahrnehmen der Farben. (C. R. 1904. CXXXVIII. p. 1538.)

Die Erscheinungen, um welche es sich hier handelt, bestehen in den Änderungen, denen die zusammengesetzten Farben infolge der verschiedenen dioptrischen Verrichtungen des Auges während des Sehens unterliegen.

Um sich hierüber Rechenschaft zu geben, genügt es, die verschiedenen Farben einer gewöhnlichen chromatischen Farbentafel aus einiger Entfernung zu betrachten, indem man die Strahlenbrechung des Auges zu ändern sucht. Die Empfindlichkeit des normalen oder durch Hilfsmittel korrigierten Auges wird folgende Veränderungen bei klaren Farben feststellen können.

Auf *schwarzem Hintergrunde.*

1. Im Falle das Auge für geringere Sehweite akkommodiert ist als diejenige, in welcher der Gegenstand sich befindet, oder sofern eine passende Sammellinse benutzt wird, dann erscheint *Roth* tiefer gesättigt, *Gelb* neigt sich zum Orange, *Grün* wird gelblicher, *Blau* nimmt einen grauen, veilchenblauen Schein an.

2. Im Falle die Sehweite des Auges jenseits des beobachteten Gegenstandes liegt oder wenn eine Zerstreuungslinse benutzt wird, dann erscheint *Roth* mehr veilchenblau, *Gelb* mehr grünlich, *Grün* mehr bläulich und *Blau* tiefer gesättigt.

Auf *weißem Hintergrunde* kehren sich die Erscheinungen um, aber mit dem Unterschiede, daß die Wirkungen weniger klar und bestimmt sind.

1. Hier bemerkt der kurzsichtige Beobachter diejenigen Veränderungen, welche der weitsichtige auf schwarzem Hintergrunde und

2. der Weitsichtige diejenigen Veränderungen, welche der Kurzsichtige auf schwarzem Hintergrunde empfand.

Alles dies gilt übrigens nur für Objekte, welche unter geringem Gesichtswinkel gesehen werden. Hierbei muß auch noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß es anfänglich schwer fällt, sich des Einflusses der Strahlenbrechung des Auges beim Erkennen der Farben bewußt zu werden.[1]) Tatsächlich erzeugen nämlich infolge des Chromatismus, sobald das Auge für eine Farbe akkommodiert ist, alle anderen Farben auf der Netzhaut Streuungskreise im Verhältnis zu ihrem Brechungsvermögen. Hieraus geht hervor, daß der Lichteffekt des entsprechenden Netzhautbildes im Innern des Auges sich verringern muß. Und zwar läßt sich die Verringerung dieses Lichteffekts nach der verhältnismäßigen Größe der Netzhautbilder berechnen, wenn man dabei berücksichtigt, daß man die Umrisse des wirklichen Biides mit einem leuchtenden Rande umgeben sieht, dessen Breite dem Halbmesser des Streuungskreises gleichkommt.

Um eine zahlenmäßige Anschauung zu gewinnen, betrachte man

1) Es darf als bekannt betrachtet werden, daß unter gewöhnlichen Bedingungen die Anpassungsfähigkeit eines normalen emmetropen Auges bis an die Grenzen der äußersten Strahlen des sichtbaren Spektrums heranreicht.

einen mit unreiner roter Farbe bestrichenen Karton von 10 cm Seitenlänge im Quadrat auf 5 m Entfernung. Dabei zeigt das Auge eine Öffnung der Pupille von im Mittel 5 mm Durchmesser. Angenommen nun, das Auge sei für rote Strahlen akkommodiert, dann wird auf der Netzhaut ein diesen Strahlen entsprechendes deutliches Bild erscheinen, während die komplementären Strahlen, je nach der Unreinheit der betrachteten Farbe, ein verschwommenes Bild liefern, dessen lineare Ausdehnung um die Breite der Halbmesser des Streuungskreises vergrößert ist. Wenn man den innerlichen Lichteffekt dieses Bildes im Vergleich zu demjenigen berechnet, welcher entstehen müßte, sofern das betrachtende Auge den äußersten Grenzen des Spektrums angepaßt wäre, dann findet man unter Zuhilfenahme des Kalküls der kleinsten Quadrate, daß dieser Effekt zweimal schwächer ist.[1])

Demnach wirken die komplementären Strahlen in dem roten Netzhautbilde und in der damit zusammenhängenden Empfindung nur zur Hälfte ihres relativen Effekts und das *Roth* erscheint reiner und gesättigter. Es würde übrigens auch dasselbe sein, wenn sich das Netzhautbild bei einem den Strahlungsgrenzen des sichtbaren Spektrums nicht angepaßten Auge ein wenig im Rückstande hinter der roten Linie des Spektrums befinden würde. Unter diesen Bedingungen würden die Streuungskreise des *Roth* kleiner als die des *Blau* sein, infolgedessen die Verringerung des innerlichen Lichteffekts stärker in *Blau* markieren und die *rote* Farbe gesättigter erscheinen müßte. Unter ähnlichen Umständen würde der umgekehrte Effekt eintreten, d. h. *Roth* würde schwächer und *Blau* reiner und gesättigter erscheinen, wenn das Auge für stark brechbare Strahlen akkommodiert wäre und die Empfindung auf der Netzhaut sich schon vor der blauen Spektrallinie bemerkbar machte.

Für die vorstehenden Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Farben auf *schwarzem Hintergrunde* betrachtet wurden. Dieser übt nämlich wegen des wenigen Lichts, welches er zurückwirft, einen kaum merklichen Einfluß aus. Aber auf *weißem Hintergrunde* verhält sich die Sache anders. Letzterer birgt eine wirkliche Lichtquelle von größerer Stärke als diejenige der Farbe und erzeugt seinerseits Streuungskreise für solche Strahlen, für welche das Auge nicht akkommodiert ist. Daraus entsteht eine chromatische Streuung, welche sich vom Hintergrunde einerseits nach der Farbe hin, und anderseits von letzterer nach ersterem verbreitet. Die Streuung, welche vom Hintergrunde ausgeht, zeigt einen viel größeren Effekt und beeinflußt infolgedessen auch die Empfindung der beobachteten Farbe. Man versteht nunmehr, weshalb das Ergebnis der Betrachtungen mit dem Hintergrunde wechselt. Nichtsdestoweniger bemerkt man bei Beobachtung einer Farbe von größerem Durchmesser, daß die Änderungen nicht von dem Hintergrunde, sondern von den

1) Die Intervalle zwischen den roten und blauen Linien des Spektrums, welches der Berechnung des Streuungskreises zugrunde gelegt ist, wurde im vorliegenden Fallle zu 0,5 mm angenommen, welches eher zu klein als zu groß ist und sogar noch unter den von Matthiesen für die Zerstreuungskraft des Auges gefundenen Zahlen liegt.



Rändern des beobachteten Farbenfeldes ausgehen, während in der Mitte sich die Wahrnehmungen gleichwie auf schwarzem Grunde gestalten.

Aus dem Gange der Untersuchungen läßt sich erkennen, daß durch die chromatische Aberration ein Teil des Effekts, welcher von denjenigen Strahlen abhängig ist, für welche das Auge nicht akkommodiert ist, von der Hauptempfindung ausgeschlossen bleibt. Hiermit dürfte das Ziel unserer Betrachtungen erreicht sein, nämlich daß der durch den Chromatismus erzeugte dioptrische Zustand des Auges einen unbestreitbaren Einfluß auf die Wahrnehmung der Farben ausübt.

Dies erklärt auch, weshalb zuweilen die Maler instinktiv einen myoptischen Zustand des Auges herbeizuführen suchen, sofern es sich darum handelt, das Kolorit ihres Vorbildes zu würdigen. Sie gelangen dahin, indem sie ihr Auge auf einen kürzeren Abstand als denjenigen des Vorbildes akkommodieren, und wenn der Anpassungsversuch von einem glücklichen Zusammenlaufen der Strahlen begleitet ist, dann schließen sie ein Auge, um nicht durch Doppelsichtigkeit gestört zu werden. Infolge gleichen Ideenganges verzichten kurzsichtige Maler auf den Gebrauch von Augengläsern, indem sie versichern, mit unbewaffnetem Auge die Natur farbenreicher zu sehen.

Man kann also bei kritischem Gebrauch des Auges sich der chromatischen Aberration bedienen, um viel schärfere Farbeneindrücke zu gewinnen, zumal wenn es sich um Erkennen von hellen, ins Weiße verwaschenen Farbenmischungen handelt. W. v. Rüdiger.

Technisches Repertorium.

Entwicklung mit Diamidophenol für Radiographien. (Le Radium. Paris. Mai 1904.)

Um kontrastreiche Radiogramme mit gedeckten Lichtern und glasklaren Schatten zu erhalten, wird der folgende Diamidophenolentwickler empfohlen, der für alle anderen Zwecke viel zu energisch wäre. Lösung A) Dest. Wasser 1000 ccm, Natriumsulfit 150 g, KBr 0,5 g. Zum Gebrauch: Wasser 1000 ccm, Lösung A) 100 ccm, Diamidophenol 6 g.

W. v. Rüdiger.

Schulversuche.

U. Behn. Einige neue Versuche und Apparate aus der Mechanik und Optik. (Zeitschr. phys. u. chem. Unterricht, Mai 1903.)

Beweis, daß bei der Minimalablenkung eines Prismas die Strahlen dasselbe symmetrisch durchlaufen: Man bringt in ein paralleles Strahlenbüschel des Projektionsapparats ein gleichschenkliges Prisma so, daß die Strahlen die brechende und die Basisfläche gleichzeitig treffen. Es entstehen dann zwei Bilder, das Basisbild ist stets symmetrisch zum Prisma, und wenn bei Drehung desselben das gebrochene Bild mit dem Basisbild zusammenfällt, hat man Minimalstellung des Prismas. Zur Erzeugung Newtonscher Ringe dienen zwei ebene Spiegelplatten, von denen die eine mittels einer Schraube durchgebogen wird. E. Englisch.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

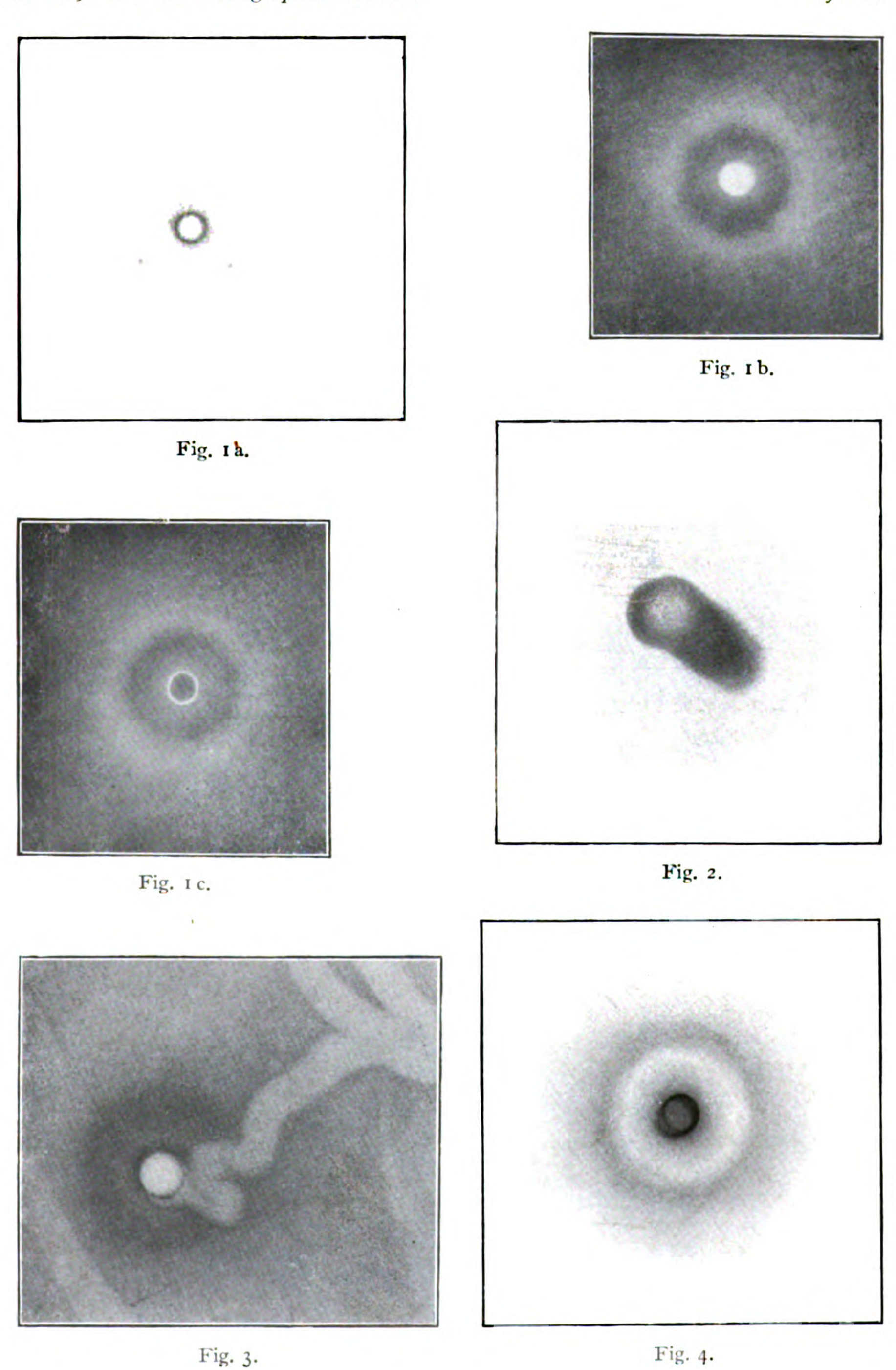


Fig. 1a.

Fig. 1b.

Fig. 1c.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Eugen Englisch.

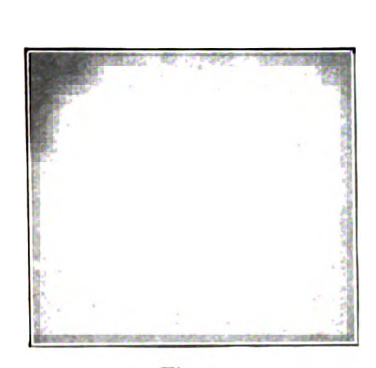


Fig. 5.

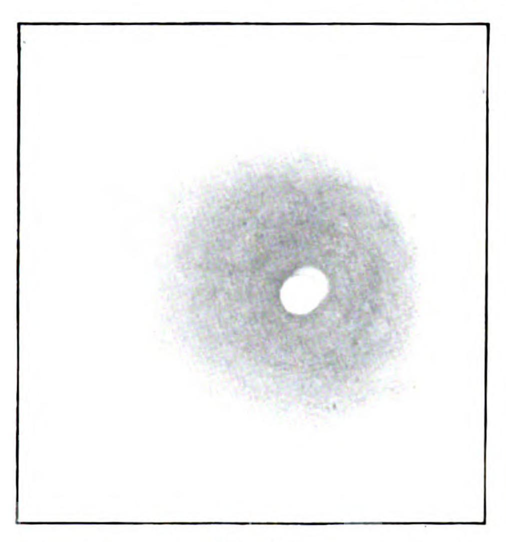


Fig. 6.

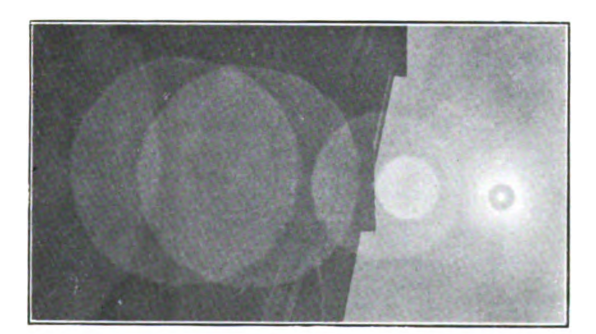


Fig. 7.

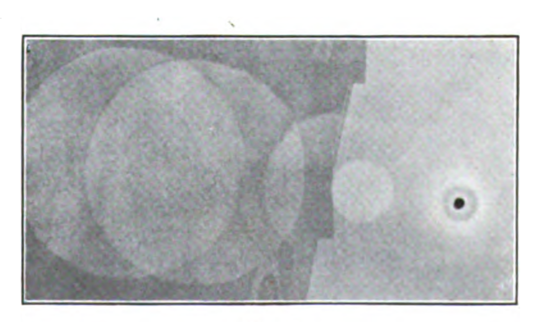


Fig. 8.

Eugen Englisch.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 11.

Die zweite Umkehrung des photographischen Bildes.

Von Eugen Englisch.[1]

(Mit 2 Tafeln.)

Die Umkehrungen des photographischen Bildes auf Bromsilbergelatine sind zuerst 1878 von C. Bennett[2]) beschrieben worden. Sie wurden aber erst bekannter durch die unabhängige Publikation von Janssen.[3]) Zur Photographie der Photosphäre genügt $^1/_{1000}$ sek. Exposition, bei Trockenplatten kann man auf $^1/_{20000}$ sek. herabgehen. Bei Expositionen 1—2 Sek. erhielt Janssen ein Positiv der Sonne. Aber das ist nicht die einzige Umkehrung, er unterscheidet vielmehr: 1. Sonnenbilder, die so aussehen, wie die Sonne im Fernrohr erscheint; das entspricht dem normalen Negativ; 2. positive Bilder (der Landschaft) mit natürlicher Schattenverteilung, Exposition 1—3 Stunden. Das ist der Zustand der gewöhnlichen Solarisation, 3. Eine Ansicht des Parks von Meudon, wo die Sonne sich hell vom dunkeln Himmel abhebt; das wäre mit der zweiten Umkehrung das zweite Negativ, und endlich 4. Bilder, die die Sonne wieder dunkel zeigen; auf der Aufnahmeplatte ist also ein zweites Positiv

1) Diese und eine zweite, seit Jahr und Tag druckfertig vorliegende Abhandlung stammen aus 1903. Beide sind Bruchstücke geblieben. Wenn ich sie dennoch jetzt veröffentliche — die andere Arbeit soll im Anschluß an eine fremde Abhandlung folgen —, so geschieht dies nicht aus Eitelkeit und ich erbitte die gütige Nachsicht der Leser. Aber ich habe mir bei den vorjährigen Versuchen durch Einatmen von Ammoniakdämpfen eine so schwere Erkrankung zugezogen, daß ich auch jetzt noch die Zeit nicht absehen kann, wann ich das Laboratorium zu andauernder Arbeit werde wieder betreten können. Es sind aber hier Fragen angeschnitten, die ich andern zur Bearbeitung nicht vorenthalten möchte.

2) C. Bennett, British Journal of Photography, 1878.

3) J. Janssen, C. R. **90.** 1447. 1880.

entstanden. Die unter 3. und 4. beschriebenen Zustände sind bisher sehr wenig bekannt geworden; ich selbst hatte unter vielen Hundert exponierten Platten nur zufällig auf zwei Platten Dichtigkeitsschwankungen beobachtet, die ohnedies nicht sehr deutlich waren. So bemerkt auch Abney,[1]) die letzten Umkehrungsphänomene seien so unbedeutend, daß sie die Untersuchung nicht lohnten. Bei systematischen Versuchen, die ich im Laufe des Sommers 1903 unternommen habe, fand ich dagegen, daß das dritte Phänomen mit großer Leichtigkeit eintrete. Es muß von Hunderten beobachtet worden sein, die die Sonne mit ins Bild hereinnahmen, so glatt tritt die Erscheinung auf.[2]) Der Beweis, daß man es bei den vorliegen-Versuchen mit derselben Erscheinung zu tun habe, die Janssen beobachtet hat, läßt sich ohne nähere Kenntnis der Lichtstärke der von ihm angewandten Instrumente nicht bringen. Es ist nur die größte Wahrscheinlichkeit der Identität vorhanden, trotz der großen Abweichungen in den Belichtungszeiten. Jedenfalls hatte Janssen viel unempfindlicheres Material und er hat auch nicht die nötigen Minimalzeiten ermittelt,

Es handelt sich hier stets um Sonnenbildchen, die mit einem lichtstarken Objektiv aus einer unserer ersten Firmen aufgenommen wurden. Der Name wird besser nicht genannt, um gegen das sonst vorzügliche Instrument, seiner nicht einmal besonders ungünstig gelagerten Lichtflecke bei Sonnenaufnahmen wegen, keine ungerechtfertigten Urteile hervorzurufen. Über die Intensität des Sonnenbildchens Angaben zu machen, ist fast unmöglich. Obwohl ich stets Tage mit möglichst klarer Atmosphäre, mit auffrischenden Winden, wählte, schwankte die wirkende Intensität der Sonne in ganz kurzer Zeit um das 10fache. So bin ich leider auf allgemeine Angaben beschränkt. Da die Angaben für die Beleuchtungsstärke der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche zwischen 50000 und 288000 H.K. schwanken,[3]) so kann man die Intensität wegen des hohen Sonnenstandes zur Zeit der Aufnahmen und der zur Strahlungsrichtung immer senkrechten Lage der Eintrittspupille wohl zu 200000 H.K. ansetzen. Die E.P. und die ihr gleiche A.P. haben eine Fläche von rund 558 qmm, woraus sich bei 50 % Reflexions-

1) Abney, Treatise on Photography, 9. Ed. **92.** 1901.

2) In der Tat sind in den Phot. Mitt. 1904 Bilder als Beispiele für Wolkenaufnahmen für Amateure veröffentlicht worden, die die zweite Umkehrung der Sonne zeigen, ohne daß der Verf. dies bemerkt hätte.

3) Vergl. K. Schaum, dieses Heft S. 397.

und Absorptionsverlust im Objektiv eine Lichtdichte (Lichtspannung) von $57 \cdot 10^6$ H.K. ergibt. Aus den Daten des Objektivs berechnet, ergibt sich nämlich die Größe des Sonnenbildchens zu 1,12 mm, was mit den direkten Messungen so ziemlich übereinstimmt. Man muß dann den unten zu besprechenden Kreis mitrechnen, der ohnehin bei längerer Belichtung verschwindet, wobei der Durchmesser des Bildes infolge der Lichtzerstreuung in der Schicht selbst anwächst. Im Bild tritt eine erhebliche Wärmeentwicklung auf, die recht wohl von Einfluß auf die Bildart sein könnte. Ich habe deshalb möglichst kurze Belichtungen angewandt, obwohl bei langer Einwirkung etwas anderes als die auch sonst eintretende Farbänderung nicht beobachtet wurde. Die Gelatine schien mikroskopisch intakt. Man kann ja einen großen Teil der Wärmestrahlen abfiltrieren, aber dann wird die nötige Belichtung entsprechend viel länger, das Bild unschärfer, ohne daß sich sonst etwas änderte. Benützt wurden Platten von Agfa, Hauff, Lumière, Perutz und Schleussner. Mit besonderer Vorliebe habe ich Lumières höchst empfindliche Platten gebraucht, die die Erscheinungen in kürzester Zeit und dabei am deutlichsten gaben. Auf sie beziehen sich die Angaben. Dem Metol-Hydrochinon oder Edinol war stets 1—2 ccm KBr-Lösung 1 : 10 auf 100 ccm Entwickler zugesetzt; das ist wegen der Klarhaltung, so weit von einer solchen die Rede sein kann, nötig.

Die Versuche wurden mit einer kleinen Kamera mit Rouleauverschluß ausgeführt, dessen Öffnungszeit mittels rotierender Scheibe ermittelt worden war. Ein ähnlicher Apparat ist in Eders Jahrbuch 1903, 147, beschrieben. Zur Verfügung stand ein technisch verwendeter Motor, der bis zu 4000 Touren erlaubte, auf dessen Achse leichte Pappscheiben mit passenden Ausschnitten aufgesetzt werden konnten; man kann dann in beliebiger Weise den von dem kleinen hell beleuchteten Ausschnitt der Scheibe gezeichneten Kreisbogen ausmessen. Die Messungen enthalten von vornherein jeden Fehler der Tourenzahlangabe; dazu kommt dann die Inkonstanz der Federspannung der Verschlüsse, so daß die Fehler reichlich 10 % betragen können. Doch verschwinden diese Abweichungen gegen die Änderungen der Lichtintensität. Bei den Abbildungen sind die Belichtungszeiten genau angegeben; im Text gelten als kurze Belichtungen solche von etwa $^1/_{500}$ Sekunde, als lange solche von 10facher Dauer.

Die zweite Umkehrung und das Reziprozitätsgesetz von Bunsen und Roscoe. Die zweite Umkehrung scheint an eine Minimal-

exposition nicht gebunden zu sein, wenn nur der Intensitätsfaktor groß genug ist. Ich konnte sie bei Landschaften sehen, die mit einem Siegriste-Apparat ohne Rücksicht auf meinen Zweck aufgenommen waren und deren Belichtungszeit angeblich $^1/_{3000}$ Sekunde betrug, ohne allen Zweifel aber von dieser Größenordnung war. Das Objektiv war ein Planar mit Abblendung auf f/4. Jedenfalls lassen sich mit f/6 noch bei $^1/_{1000}$ Sekunde Belichtung vollkommen umgekehrte Sonnenbilder erzielen. Man hat es dabei geradezu in der Hand, den Himmel normal herauszubringen oder solarisieren zu lassen, je nachdem man kürzer oder länger belichtet, der Effekt für das Sonnenbild bleibt wesentlich derselbe (Fig. 1a und 1b). Man ist daher genötigt, sich Kriterien für die Art der Veränderung zu verschaffen. Unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß man Parallelaufnahmen genau gleicher Art in Bruchteilen einer Sekunde hergestellt habe, kann die solarisierte von der normalen Veränderung am einfachsten durch verzögerte Entwicklung[1]) unterschieden werden. Sicherer ist die Nachbelichtung mit einer schwachen Lichtquelle, die bei normaler Veränderung eine größere Schwärzung hervorrufen wird oder mit einem Stückchen Magnesiumband, das bei Solarisation kleinere Dichte verursachen muß. Man erkennt natürlich schon an der Art des Entwicklungsganges, mit was man zu tun hat, wenn man sich nur einmal mit den Erscheinungen vertraut gemacht hat und erhält ein weiteres sehr sicheres Mittel zur Beurteilung in den fast unvermeidlichen Lichthöfen oder in den bei ungleichmäßig bewegter Kamera auftretenden Doppelbildern. Ich habe deshalb das oft durch den Wind verursachte Schwanken der Kamera sehr gerne gesehen und einige der hier reproduzierten Bilder werden den Vorteil der Doppelbilder deutlich machen.

Die zweite Umkehrung des Sonnenbildes entsteht bei jeder Abblendung, doch sind mit steigender Abblendung unverhältnismäßig steigende Belichtungszeiten nötig, die die Ungültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes ganz zweifellos ergeben. Gesetzmäßigkeiten können erst dann gefunden werden, wenn eine genügend konstante Lichtquelle zur Verfügung steht; vorerst kann man nur sagen, daß man bei f/45 etwa 20–30 . 100mal länger zu belichten hat als bei f/4,5, daß also die Wirkung verhältnismäßig 20—30mal kleiner zu sein scheint, aber man muß doch berücksichtigen, daß sich die Lichtintensität dabei geändert haben kann. Noch deutlicher

1) Precht, diese Zeitschr. I. 263. 1903.

wird der Mangel des Reziprozitätsgesetzes durch die Beobachtung, daß der Himmel selbst bei mehrstündiger Belichtung gegen das nun einen Bogen beschreibende Sonnenbild stets in einfacher Solarisation erscheint. Wird eine Platte frei intensivem Sonnenlicht ausgesetzt, so nimmt sie eine braunviolette Färbung an, deren Tiefe sich von der zweiten Expositionsstunde an nicht mehr ändert. Läßt man nun eine solche Platte viele Stunden, selbst Tage liegen, sorgt für möglichst tiefgehende Veränderung durch Belichtung von der Vorder- und Rückseite, so zeichnet dennoch das Sonnenbildchen bei f/4,5 in $^1/_{500}$ Sekunde sich ganz scharf dunkler ein. Die zweite Umkehrung der Platte ist gewöhnlich schon vor halbstündiger Belichtung eingetreten; bei so langer Bestrahlung sollte man also den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes voraussetzen dürfen. Aber dieser ist, wie gezeigt, nicht nur nicht erreicht, sondern das auf einem nicht belichteten Plattenteil aufgenommene Sonnenbildchen wird in $^1/_{1000}$ Sekunde schon dunkler als der so lange exponierte Streifen, und es ist sogar dunkler, als das auf diesem angelaufenen Stück sitzende, nachträglich aufgenommene Bild mit doppelter Exposition, was wohl darauf hindeutet, daß durch die Belichtung die Schicht für die Veränderung unempfindlicher wird, sei es, daß nun wirklich abgespaltenes Brom einen höheren Schwellenwert bedingt, sei es, daß die Reflexions- und Absorptionsbedingungen ungünstig geändert sind. Hier haben Spektraluntersuchungen ergänzend einzusetzen.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, dürfte zu bemerken sein, daß man unschwer auch mit dem Objektiv den Himmel in zweiter Umkehrung erhalten kann, nur ist dann stundenlange Exposition erforderlich und die Intensität der Sonnenumkehrung wird niemals erreicht. Schon früher bemerkte ich, daß im Solarisationsgebiet die Schwärzungswerte durchaus nicht eindeutig seien und man eigentlich nur von relativen Dichten sprechen könne; Precht hat das wohl als Entwicklungsphänomen bezeichnen dürfen, so sehr man unphilosophischerweise dies mißzuverstehen sich bemüht hat.

Die zweite Umkehrung als „Entwicklungsphänomen". Löslichkeit des Bildes. Das zweimal umgekehrte Bild ist stets sichtbar. Nach dem Fixieren (vor dem Entwickeln) bleibt ein auf gewöhnliche Papiere kopierbarer Eindruck, dessen Dichte D (nach Hurter und Driffield) den Wert Eins erreicht. Die Farbe des Silbers ist in der Durchsicht gelb, in der Aufsicht bläulich, was auf feine Körner schließen läßt. Besonders Kollodemulsionen geben intensive Nieder-

schläge und kräftige Farben. Im Mikroskop sind die Körner von der Größenordnung derjenigen primär fixierter solarisierter Schichten. Der zum größten Teil aus Silber bestehende Niederschlag ist in Salpetersäure leicht löslich, zurück bleibt aber ein sichtbares Bild, das erst mit der Zerstörung der Schichten verschwindet. Dieses Restbild zeigt die Reaktionen der Bilder primär fixierter Platten, die physikalisch entwickelbar sind; die Sichtbarkeit wird aber durch die Oxydationsmittel der photographischen Praxis, wie Persulfat, Dichromat, Ferricyankalium, ebensowenig geändert, wie durch Salpetersäure.

Ich war ursprünglich der Meinung, die auch Luther[1]) teilt, daß die zweite Umkehrung nicht eine prinzipiell verschiedene, sondern durch den Grad der Umwandlung unterschiedene Form der Solarisation sei. Damit lassen sich jedoch die Erscheinungen bei verzögerter Entwicklung nicht in Einklang bringen. Aus bis zum Überdruß erörterten Gründen habe ich hauptsächlich Acetonbisulfit-Bayer als Verzögerer benützt, das mir auch hier den Vorteil bot, nicht einen Entwickler mit stets kleiner werdendem Reduktionspotential zu geben, und die Erscheinungen in kürzerer Zeit und schöner herausbrachte, als Pyrosulfit. Verwendet wurden 0,5—5 g Acetonsulfit auf 100 ccm Metol-Hydrochinon- oder Edinol-Entwickler. Benetzt man eine exponierte Platte mit Wasser, so tritt das Sonnenbild weit schärfer heraus als zuvor; entwickelt man normal,[2]) so schießt dieses Bild gegen den Himmel, der normal belichtet oder solarisiert sein kann, geradezu heraus. Es dauert je nach der Art der normalen Belichtung mehrere Minuten, bis der Himmel das Sonnenbild eingeholt hat und alles in gleichmäßiger Schwärzung untergeht. Bei solarisiertem Himmel geht es noch viel länger, bis die nötige Schwärzung erreicht wird. Haben wir nun ein Bild mit solarisiertem Himmel, zweimal umgekehrter Sonne, wie aus Kontrollaufnahmen festgestellt ist, und entwickeln verzögert, so tritt frappierend genug das Sonnenbild sofort hell zurück, es erscheint also solarisiert und der vorher hell und solarisiert kommende Himmel wird z. T. reduziert, so daß man genau die Umkehrung der normalen Entwicklung hat (Fig. 1c). Nach einiger Zeit kehren sich dann die Schwärzungen um; diese Zeit ist bestimmt durch die Stärke der Belichtung und durch den Acetonbisulfitzusatz. Das

1) Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Halle a. S. 1900.

2) Wie oben unter Zusatz von 1—2 ccm 10 %iger KBr-Lösung auf 100 ccm Entwickler.

Sonnenbild wird bei normaler Entwicklung dichter als der vorher dichter erscheinende solarisierte Himmel. Es ist dies die Umkehrung der analogen Erscheinung, die Precht im Beginn der ersten Solarisation beobachtet hat. War die Belichtung stark genug, so ist jedoch diese Umkehrung durch verzögerte Entwicklung nicht mehr möglich; das Sonnenbild kommt dann sofort dichter heraus.

Nimmt man an, daß im Korrektionsgebiet der einfachen Solarisation durch verzögerte Entwicklung steigenden Belichtungen noch wachsende Mengen normal veränderten Bromsilbers entsprechen,[1]) die durch einen Entwickler mit kleinerem Reduktionspotential und schneller reduziert werden, als die solarisierten Teile, so daß sie das Bild aufbauen können, ehe die solarisierten Teile in größerer Menge reduziert sind, während andererseits bei normaler Entwicklung und den dabei gebräuchlichen energischen Entwicklern die Unterschiede der Reduktionsgeschwindigkeit zu klein werden, so daß in Bruchteilen der Sekunde bereits das solarisierte Bild überwiegt, so bedingt diese Auffassung die weitere Annahme, daß solarisierte Teile um so schwerer reduziert werden, je weiter die Solarisation fortgeschritten ist. Für die zweite Umkehrung würde daraus folgen, daß das solarisierte Bromsilber eines kleineren Reduktionspotentials bedürfe, als das Material in zweiter Umkehrung, und daß die Dichtenumkehrung durch verzögerte Entwicklung möglich sei, so lange einfach solarisiertes Bromsilber der Menge nach im Überschuß vorhanden ist. In der Tat braucht die verzögerte Entwicklung oft mehrere Minuten, um eine Schwärzung hervorzubringen, was für die Reduktion von solarisiertem Bromsilber spricht. Immerhin liegt eine gewisse Schwierigkeit schon bei einfacher Solarisation in der Vorstellung, solarisiertes Bromsilber werde mit wachsender Solarisation weniger reduktionsfähig; den Grund des auffälligen Verhaltens sollte man nicht in der Natur der Veränderung suchen, sondern weit eher in der dem Massenwirkungsgesetz entsprechenden größeren Abscheidung von Brom in der Zeiteinheit, das durch Diffusion nicht schnell genug weggeschafft werden kann und den Entwickler stärker schwächt, als an den weniger belichteten Stellen, wo die langsame Reduktion eine langsame Bromabspaltung bedingt, die durch Diffusion ausgleichbar ist. Die Verhältnisse bei bindemittelfreien Schichten widersprechen mindestens dieser Anschauung nicht und sie ist ohne weiteres auf den Zustand der zweiten Umkehrung übertragbar.

---

1) Englisch, diese Zeitschr. **I.** 370. 1903.

Oxydationsmittel, die das latente Bild zerstören, vernichten bekanntlich bei längerer Einwirkung auch das solarisierte; nach mehrtägiger Einwirkung verschwindet endlich die zweite Umkehrung. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß man durch Abstufung der Oxydationspotentiale zu einer Zerstörung des solarisierten Bildes gelangen kann, während das zweimal umgekehrte erhalten bleibt. Diese Untersuchung muß ich anderen überlassen.

Wenn auch die Entwicklungsfähigkeit des zweimal umgekehrten Bildes aufgehoben ist, bleibt es dennoch sichtbar. Zur Oxydation ist Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 ausreichend; verdünnte Säure zerstörte selbst nach mehrtägiger Einwirkung die zweite Umkehrung auf Kollodplatten nicht und Silber ist im Lösungsmittel nicht nachweisbar. Man kann daraus natürlich nicht schließen, daß die Bildsubstanz nicht teilweise aus metallischem Silber bestehe.

Im Gegensatz zu der kleineren Oxydationsfähigkeit, aber parallel der größeren Reduzierbarkeit, geht die Leichtlöslichkeit des Bildes in Thiosulfatlösung, die ich in verschiedenen Konzentrationen und im spez. Gew. von 1,05—1,12 bei 16^0 anwandte. Die zur zweiten Umkehrung belichtete und z. T. unbelichtete Platte, die dann gleichzeitig eine solarisierte Zone durch Überstrahlung aufweist, wurde in eine horizontale Schale mit Glasboden gelegt,[1]) die auf einem Bogen verschiedenartig bedruckten Papiers stand. Die Zeit wurde ermittelt, bis die schwachen und stark gedruckten Buchstaben sichtbar wurden, endlich wenn der letzte Schleier verschwand. Bewegung der Schale wurde nicht immer vermieden, sie verursacht keinen Unterscheid. In einer Versuchsreihe erschien zuerst der Rand durchsichtig nach 1 Minute; nach 85 Sekunden wurden auf dem zweimal umgekehrten Teil die Buchstaben sichtbar, nach 105 Sekunden waren sie hier deutlich, im einfach solarisierten Teil schwach sichtbar; der unbelichtete war aufgehellt und wurde nach etwa 5 Minuten klar. Nach 7 Minuten 50 Sekunden war der stärkst belichtete Bezirk ebenfalls fertig fixiert, der einfach solarisierte brauchte dazu 9 Minuten 25 Sekunden. Bei einem andern Versuch mit einer vorher schleierigen Platte wurde der unbelichtete Teil mit 14 Minuten fixiert, der solarisierte begann gleichzeitig mit dem zweimal umgekehrten nach derselben Zeit mit dem Fixieren, nach 16 Minuten war der letzte fertig, der solarisierte nach 18. Am schönsten ließen sich diese Dinge mit Lumières Isolarplatten zeigen; andererseits gelingt der

[1]) Mehrere Stunden nach der Exposition.

Versuch mit Platten mit weicher Gelatine oder viel Gelatine nicht und er hängt auch sehr von der Intensität der zweiten Umkehrung ab. Die Konzentration der Natronlösung schien nicht wesentlich für die Verschiedenheit der Lösungsgeschwindigkeit an sich zu sein, er ist nur maßgebend für die absoluten Unterschiede.

Besondere Beobachtungen an den Sonnenbildchen. An den bei hellroter Sonne mit voller Objektivöffnung aufgenommenen Sonnenbildern bemerkt man zunächst die Sonnenscheibe hell (vom Positiv gesprochen), dicht an diese angelagert einen tiefschwarzen Kreis, darauf eine Zone mäßiger Schwärzung, die sich ungefähr im Zustand des Himmels befindet, weiter eine etwas dunklere, stärker solarisierte Zone, und endlich einen ziemlich hellen, breiten Ring, der von total reflektiertem Licht erzeugt, gewöhnlich zweimal umgekehrt ist (Fig. 1a). Die Andeutung dieses Ringes fehlt bei genügender Intensität auch bei den kürzesten angewandten Belichtungen nicht; dagegen verschwindet er, wenn man durch Abblendung die Lichtintensität stark schwächt. Die Lichtverteilung der anderen Zonen erklärt sich ohne weiteres aus den Verhältnissen der Lichtdiffusion in der Schicht und der Reflexion. Rätselhaft bleibt aber der tiefschwarze Kreis um die Sonnenscheibe. Er könnte seine Ursache in solaren Bedingungen haben; die äußere Photosphäre absorbiert wohl die chemisch wirksamsten Strahlen und sendet uns hauptsächlich rotes Wasserstofflicht zu. Verwendet man nun Lumières rotempfindliche Platten oder mit Äthylrot sensibilisierte Badeplatten, so verschwindet der Ring nicht. Diese Platten haben aber immer noch eine überwiegende Empfindlichkeit für kurze Wellenlängen. Aber auch bei Anwendung eines für Dreifarbendruck gebräuchlichen Rotfilters, das mit Erythrosin und Metanilgelb gefärbt war und Licht bis 570 $\mu\mu$, aber auch etwas Blau durchließ,[1]) konnte der Kreis erhalten werden. Ob das immer noch durchgelassene ultraviolette Licht[2]) diese Erscheinung zu erklären vermag, läßt sich erst entscheiden, wenn Spektraluntersuchungen die relative Wirksamkeit der Lichtarten festgestellt haben werden. Zweitens könnte der Kreis seine Ursache in atmosphärischen Bedingungen haben, wofür zu sprechen scheint, daß er nicht regelmäßig auftritt. Drittens könnte er durch unscharfe Einstellung entstanden sein, oder durch Chromasie der Schnittweiten hervorgebracht werden. Absichtliche

1) Lumière, La Photographie des Couleurs. Lyon o. J. (1901?)
2) Wood, Astrophys. Journal 1903. 133.

unscharfe Einstellung und Variation derselben ändert aber nichts an seinem Entstehen. Das Objektiv zeigte auch nur geringe, kaum merkliche Schnittweitendifferenzen für die sichtbaren Strahlen, Differenzen, die jedenfalls bei gewöhnlichen Intensitäten die Breite des Kreises nicht erklären könnten. Andererseits spricht das Verschwinden des Ringes mit zunehmender Blendung für einen Fehler des Objektivs, wenn auch die verminderte Intensität von sich aus auf eine Verkleinerung der Wirkungsunterschiede hinarbeitet.[1]) — Bei scharfen Begrenzungen Schwarz gegen Weiß tritt bekanntlich an der Bildgrenze häufig ein intensiv geschwärzter Saum auf, der sich von der übrigen Schwärzung abhebt. Die Erklärung liegt darin, daß der Entwickler an den geschwärzten Stellen stark verbraucht wird, aber innerhalb der Fläche nur durch Diffusion von oben her erneuert werden kann, während an den Grenzlinien auch die Diffusion ungeschwächten Entwicklers von der Seite der ungeschwärzten Stellen her möglich ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei Kollodplatten, und es ist, wie man sieht, im Prinzip oben schon bei anderer Gelegenheit zu einer Erklärung herangezogen worden. Dennoch ist hier die Deutung des schwarzen Kreises durch Diffusion unzureichend.

Sobald man länger belichtet, verschwindet der Kreis vollständig (vergl. Fig. 1 b); die Dauer der Belichtung kann dabei um so kürzer bemessen werden, je größer die Sonnenintensität ist. Wenn der Kreis sehr stark solarisiert ist, kann auch sehr lange entwickelt werden, ehe er in der gleichmäßigen Schwärzung nicht mehr sichtbar ist.

Aber noch ein weiteres zeigen die Sonnenbilder bei gut getroffener Exposition und Entwicklung. Die Schwärzung steigt nämlich vom Rand aus nach der Mitte stark an. An den im Positiv tiefschwarzen, im Negativ nur schwachen Schleier zeigenden Kreis anschließend, kommt eine zunächst unerhebliche Schwärzung, die sich bis zur Mitte einer sehr stark gedeckten Scheibe steigert (siehe Fig. 1 a). Wird die Schwärzung als Funktion des Abstandes vom Mittelpunkt des Sonnenbildes aufgefaßt, so steigt die Kurve konkav

1) Nach brieflicher Mitteilung von Precht gelingt es mittels des Lichtbogens einer 20 Am-Lampe ein künstliches Sonnenbild mit dem schwarzen Kreis herzustellen. Damit wäre zwar der solare Ursprung des Kreises nicht ganz ausgeschlossen, aber seine Entstehung der Hauptsache nach dem Objektiv zugeschoben. — Der Ring entstand bei mir auch bei Verwendung eines 6linsigen verkitteten Anastigmaten älterer Form.

gegen die Abszissenachse und sehr schnell an. Je intensiver das Licht, oder je länger die Belichtung dauert — es handelt sich oft um hundertstel Sekunden — um so mehr wird das Sonnenbild einheitlich gleichmäßig schwarz, im Positiv also hell (Fig. 1b, 6).

Bei Entwicklung mit Acetonsulfitzusatz wird der positiv schwarze Kreis hell, das Sonnenbild dunkel und die Dichteverteilung innerhalb des Sonnenbildes selbst kehrt sich ebenfalls um, so daß die Mitte nun schwarz, die Randpartien hell herauskommen. Die Umkehrung in die Verhältnisse der normalen Entwicklung erfolgt aber innerhalb des Sonnenbildes sehr schnell, lange ehe die Sonne sich gegen den konzentrischen Kreis umkehrt.

Dritte Umkehrung des Bildes? Es ist zunächst sehr schwer verständlich, daß die durch die Lichtwirkung allein schon verursachte intensive Schwärzung durch weitere Belichtung wieder rückgängig gemacht werden könnte, wie es sein müßte, wenn die Entwicklungsschwärzung der Farbänderung und direkt sichtbaren Veränderung parallel ginge. Der Streifen, den ich früher in manchen Fällen nach 100 Minuten Belichtung einer Platte in der Sonne erhalten hatte und der, sich über 20 Minuten erstreckend, nach der Entwicklung heller war, als die Streifen kürzerer und längerer Belichtung, unterschied sich dem Aussehen nach nicht von diesen. Ich habe ihn damals für ein Beispiel der zweiten Umkehrung angesehen, indem er nur zwischen Streifen starker Solarisation betrachtet, das Phänomen darzustellen scheint. Nachdem ich jetzt aber den viel früheren Eintritt der zweiten Umkehrung erkannt habe und durch die oben angegebenen Kriterien den Nachweis eines bestimmten Zustandes sicher führen kann, darf ich ihn nicht mehr in seiner alten Ordnung anerkennen. Ich sehe jetzt nichts weiter in ihm, als eine jener periodischen Schwankungen der Schwärzung als Belichtungsfunktion, die ich früher fand[1]) und die Precht[2]) auch als Intensitätsfunktion nachwies. Die einmal entstandenen Streifen werden bei fortgesetzter Belichtung erhalten, und es scheint, daß dieser Streifen sich bis weit in das Solarisationsgebiet hinein gerettet hat, nachdem er durch einen günstigen Zufall der Belichtungsverhältnisse entstanden war. Möglicherweise entstehen dieselben Streifen, wie im Beginn der einfachen Solarisation, auch bei der zweiten Umkehrung, und der beobachtete bietet hier-

1) Englisch, Physik. Zeitschr. **III.** 1. 1901.

2) Precht, Physik. Zeitschr. **III.** 426. 1902. — Diese Zeitschr. **I.** 263. 1903.

für ein Beispiel; leider sind diese Dinge sehr schlecht zu reproduzieren, so daß man vom Zufall allzu abhängig ist. Es wird wahrscheinlich möglich sein, die Phänomene mit Bogenlicht hervorzubringen und sie dann vom „Zufall" ebenso unabängig zu machen, wie die Streifen im Solarisationsgebiet, wenn es auch ungeschickter Photographenarbeit nicht leicht gelingen mag, sie zu reproduzieren.

Dagegen zeigen die Sonnenaufnahmen mit bewegter Kamera verhältnismäßig sicher zu erzielende Erscheinungen, die ich aber bis jetzt nicht sicher deuten konnte. Machen wir zwei Aufnahmen hintereinander, so daß die zweimal umgekehrten Sonnenbilder mit ihren stark solarisierten Kreisen sich teilweise überdecken, so erhält man die befremdende Erscheinung, daß die solarisierten Kreise in ihrer ganzen Form hervortreten (Fig. 4). Unterscheiden wir die beiden Bilder als 1 und 2, so überschneidet der schwarze Kreis von 2 das zweimal umgekehrte Sonnenbild von 1, das vorher entstanden war, und es erscheint schwarz solarisiert, trotzdem daß an derselben Stelle vorher zweite Umkehrung erzielt war. Daß der Kreis von 1 das zweimal umgekehrte Sonnenbild von 2 schwarz und solarisiert überschneidet, ist nun selbstverständlich; man könnte dafür die Erklärung heranziehen, daß durch die vorgängige Belichtung die Empfindlichkeit der Platte herabgesetzt worden sei, wenn dies eben mit dem Überschneiden des ersten Sonnenbildes vereinbar wäre. Ich habe ausdrücklich festgestellt, daß die Sonnenbilder nicht etwa normal belichtet oder schwach, die Kreise stark solarisiert waren, womit die ganze Erscheinung glatt erklärt wäre; ich muß vielmehr zunächst auf Fig. 3 verweisen. Hier ist der Himmel schwach solarisiert, aber infolge kurzer Entwicklung auch schwach gedeckt. Die hellen Linien bezeichnen die Bahn des Sonnenbildes bei bewegter Kamera, und diese umgeben von stark solarisierten, schwarzen Säumen. Es ist also ganz unmöglich, daß die Sonnenbahn in normalem Zustand sei, sie müßte vielmehr als zweimal umgekehst aufgefaßt werden. Denn wenn die durch Lichtdiffusion in der Schicht entstandenen Säume solarisiert sind, kann die viel hellere Sonnenbahn nicht mehr normal sein. Das im Augenblick der Ruhe entstandene Sonnenbild zeigt alle Eigenschaften, die wir oben geschildert haben: die Zonen verschiedener Schwärzung und den eng angelagerten schwarzen Kreis. Der hellere Mittelpunkt des Bildchens ist in der Reproduktion nicht mehr sichtbar. Aber die Kurve der Sonne weist manche Eigenheiten auf. Sie ist heller oder dunkler, das mag an der ungleichförmigen Bewegung der Kamera liegen; an den Wende- und

Schnittpunkten, wo unzweifelhaft eine etwas längere Belichtung oder angenähert die doppelte Belichtung stattfand, ist sie stets dunkler. Links oben greift die solarisierte Zone des ruhenden Sonnenbildes sogar verdunkelnd auf die Sonnenbahn über. Haben wir es nun hier und bei dem oben dargestellten Fall der Figuren 4 und 5 wirklich mit der zweiten Umkehrung des Bildes zu tun? War das Sonnenbild reichlich belichtet, so findet die Umkehrung durch den schwarzen Kreis nicht mehr statt, wie Fig. 6 erläutert, obwohl auf dem Negativ der im Positiv nur angedeutete Kreis sehr gut sichtbar ist, im gemeinschaftlichen Teil aber fehlt. Wenn der Kreis selbst undeutlicher wird, wird allerdings auch die von ihm verursachte Umkehrung schwächer werden, aber der Kreis wird ja durch verlängerte Belichtung schwächer, während zuvor sein zu der bereits zugeführten Energie addiertes Licht die Schwächung verursachte. Alles das scheint darauf hinzudeuten, daß die Umkehrung durch die verschiedenartige Wirkung kurz- und langwelligen Lichts bewirkt wird. Die alten Unterscheidungen von oxydierenden und reduzierenden Strahlen kommen da vielleicht wieder zu Ehren, wenn auch ausdrücklich festzuhalten ist, daß die Unterschiede nur graduell vorhanden sind. Die Streifenbildung im Solarisationsgebiet, die nur bei intermittierender Belichtung oder bei Lichtschwankungen, was dasselbe ist, nachgewiesen ist, spricht dafür, daß ein Teil des Solarisationsprozesses sich erst nach der Belichtung abspielt. Die Möglichkeit ist dann nicht abzuweisen, daß die kurzwelligen Strahlen bei großer Intensität im Vergleich zu den langwelligen eine solarisationshemmende Wirkung haben und verhältnismäßig starke Umwandlungen normaler Art hervorbringen können, daß dagegen die langwelligen Strahlen im Augenblick ihrer hier sehr intensiven Wirkung die Solarisation auslösen, die erst bei größerer Lichtmenge der kurzwelligen Strahlen eintritt (Wendepunkte in Fig. 3). Teilweise kann dabei das kurzwellige Bild recht wohl solarisiert und selbst zweimal umgekehrt sein, nur was uns sichtbar wird, wäre die überwiegende Reduktion normalen Materials. Damit wäre auch für diese Anfangszone eine andere, wohl passende Deutung der verzögerten Entwicklung gewonnen, als sie oben gegeben ist und für die eigentliche zweite Umkehrung gilt. Doch sind das alles vorerst nur Andeutungen, die, wie ich hoffe, zu erneuter Arbeit in diesem bisher ganz unbearbeiteten Gebiet anregen werden.

Legende zu den Abbildungen. Sämtliche Aufnahmen entstammen einer Serie vom 25. Mai 1904, vorm. 11 Uhr 0 Minuten bis 11 Uhr

5 Minuten. Nur Nr. 2 ist bereits am 23. Juli 1903 aufgenommen. Verwendet sind höchst empfindliche Lumièreplatten (Violett-Schild). Zusammengehörige Bildpaare sind gleichzeitig entwickelt, und wenn es die Umstände erforderten, zusammen entwickelt worden. Bei den übrigen wurde entwickelt, bis die Erscheinung möglichst deutlich wurde. Jede Retouche oder Verstärkung und Abschwächung ist strenge vermieden. Daher kommen manche Bilder ziemlich kontrastlos heraus. Das Entstehen der Phänomene ist aus vorjährigen Aufnahmen nach einigen orientierenden Versuchen über die Sonnenintensität vorausberechnet worden. Der Beobachtungsort liegt 360 m ü. NN., frei auf dem südöstlichen Höhenzug des Stuttgarter Tals. Die Autotypien sind mit Ausnahme von 7 und 8 nach 5 × linearen Vergrößerungen der Originale hergestellt.

Fig. 1a. f/4,5. $^1/_{120}$ Sekunde. Himmel normal. Sonnenbild zweimal umgekehrt, die Zonen solarisiert. Deutlich der Kreis um die Sonne. Die Sonnenmitte heller. Bei der analogen Aufnahme mit $^1/_{70}$ sek. Exposition ist der Himmel im Begriff des Solarisierens. Vergrößerung der Reproduktion 4mal linear. Diese Erscheinung wird leichter erhalten, wenn man dem Entwickler etwas Azetonbisulfit zusetzt, jedoch nicht so viel, daß schon die Umkehr eintreten kann.

Fig. 1b. Wie Nr. 1a, aber $^1/_{40}$ Sek. belichtet. Der Himmel ist stark solarisiert, der schwarze Kreis verschwunden, das Sonnenbild selbst gleichmäßig hell. Die total reflektierte Zone scheint zweimal umgekehrt.

Fig. 1c. Genau wie 1a belichtet. Entwickelt 2 Minuten mit Edinol unter Zusatz von 4 g Acetonsulfit zu 100 ccm. Das Bild zeigt die vollständige Umkehrung der Schwärzungsverteilung gegenüber 1a.

Fig. 2. f/4,5. $^1/_{500}$ Sek. Exposition. Bewegte Kamera. Der Himmel ist normal, die Sonnenbahn und die Zone der Lichtzerstreuung solarisiert. Am Ruhepunkt ist das Sonnenbild zweimal umgekehrt.

Fig. 3. f/4,5. $^1/_{20}$ Sek. Himmel schwach solarisiert, aber wegen kurzer Entwicklung doch wenig gedeckt. Die Sonnenbahn scheint zweimal umgekehrt und wieder normal. Die Zerstreuungszone ist stark solarisiert, im Negativ nur schleierig. Um das ruhende Sonnenbild stark solarisierte Zonen, die fast klar erscheinen. Größe der Originalaufnahme.

Fig. 4. f/4,5. Zwei Aufnahmen hintereinander ($^1/_2$ Sek.),

von je etwa $^1/_{60}$ Sek. Exposition. Bei der zweiten Exposition war die Kamera nicht ganz ruhig, daher die Konturen verwaschen erscheinen. Sehr schön sichtbar das Überschneiden der schwarzen Kreise. Die Lichtintensität hatte sich gegen 1b leider geändert, der Himmel ist hier erst an der Solarisationsgrenze. Die ungleiche Größe der Kreise ist nur scheinbar. Vergrößerung 4fach linear.

Fig. 5. Dasselbe wie die vorige Figur, nur verzögert entwickelt. Eine Aufnahme mit f/4,5 und $^1/_{70}$ Sek. Exposition ergab $^1/_2$ Stunde später bei heftigem Winde ein ähnliches Resultat. Auf Fig. 5 sieht man deutlich die beiden hellen Kreise.

Fig. 6. f/4,5. $^1/_{15}$ Sek. 8 Minuten entwickelt. Daher zeigt der solarisierte Himmel ziemliche Deckung. Der schwarze Kreis ist an dem einen Sonnenbild noch teilweise erkennbar, das Überschneiden der Kreise fehlt aber.

Fig. 7 und 8. f/40. $^1/_{15}$ Sek. Fig. 7 ist normal, Fig. 8 verzögert entwickelt. Die beiden Aufnahmen zeigen wieder die Umkehrungen, die oben besprochen sind. Sie sind als Beispiel für die Lichthöfe bei Sonnenaufnahmen beigegeben und sollen die Möglichkeit der Schwärzungsbeurteilung zeigen.

(Eingegangen am 1. November 1904.)

Über die Definition des Wirkungsgrades einer Lichtquelle und über das minimale Lichtäquivalent.

Von Karl Schaum.

In der Literatur finden sich häufig verschiedenartige Definitionen der photometrischen Grundgrößen: die Bezeichnungen „Lichteffekt“, „Nutzeffekt“ und „Wirkungsgrad“ werden von verschiedenen Autoren in ganz verschiedenem Sinne gebraucht. Beispielsweise wird mit „Wirkungsgrad“ von W. Biegon von Czudnochowski[1]) das Verhältnis „sichtbare Strahlung: Gesamtstrahlung“, von O. Lehmann[2]) sowie von W. Wedding[3]) das Verhältnis „räumliche sichtbare

1) Das elektrische Bogenlicht, Leipzig 1904. (S. Hirzel.) S. 76.

2) Elektrizität und Licht, Braunschweig 1895. (Fr. Vieweg.) S. 342.

3) Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1904. 544.

Strahlung: gesamte aufgewendete Energie", von P. Drude,[1]) sowie von C. Heinke und H. Ebert[2]) das Verhältnis „sphärisches Lichtäquivalent der Hefnerlampe: Ökonomie der zu untersuchenden Lichtquelle" bezeichnet. Daß eine einheitliche Nomenklatur durchaus im Interesse der wissenschaftlichen wie der praktischen Forschung liegt, bedarf keiner weiteren Ausführung; im nachstehenden erlaube ich mir vorschlagsweise eine Zusammenstellung von Definitionen der wichtigsten Grundgrößen zu geben.

Für die einzelnen gemessenen, resp. berechneten Größen sind folgende Symbole gewählt worden:

I = mittlere sphärische Lichtintensität in H.K.

Σ = mittlere sphärische gesamte Strahlung in g.-cal. pro Sek. auf 1 qcm in 1 m Entfernung.

$\varDelta$ = mittlere sphärische sichtbare Strahlung in g.-cal. pro Sek. auf 1 qcm in 1 m Entfernung.

$S = 4 \cdot 100^2 \pi \Sigma$ = räumliche (totale) Gesamtstrahlung in g.-cal. pro Sek.

$L = 4 \cdot 100^2 \pi \varDelta$ = räumliche (totale) sichtbare Strahlung in g.-cal. pro Sek.

Q = gesamte aufgewendete Energie in g.-cal. pro Sek.

Die auf eine Normalquelle bezogenen Größen erhalten den Index n.

Unter Benutzung dieser Symbole möchte ich die folgenden Definitionen unter Anlehnung an die Bezeichnungsweise von Robert von Helmholtz,[3]) P. Drude u. a. befürworten.

$\frac{S}{Q}$ = relatives Strahlungsvermögen.

$\frac{L}{Q}$ = Nutzeffekt.

$\frac{\varDelta}{\Sigma}$ = Lichteffekt.

$\frac{\varDelta}{I}$ = mittleres sphärisches Lichtäquivalent.

$\frac{L}{I}$ = räumliches Lichtäquivalent.

$\frac{Q}{I}$ = Ökonomie.

$\frac{L_n}{I_n} : \frac{Q}{I}$ = Wirkungsgrad.

1) Lehrbuch der Optik, Leipzig 1900. (S. Hirzel.) S. 446.

2) Handbuch der Elektrotechnik. Bd. I. Leipzig 1904. (S. Hirzel.) S. 313.

3) Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase. Verh. der Vereinigung z. Beförd. d. Gewerbefleißes in Deutschl. (Berlin, L. Simion) 1889.

In der Tabelle I ist eine Anzahl von Werten zusammengestellt, die den Arbeiten von R. von Helmholtz, resp. W. Wedding entnommen sind; die von dem erstgenannten Autor ermittelten Zahlen sind mit H., die von dem letzteren gefundenen Werte mit W. bezeichnet; die ohne Angabe aufgeführten Bestimmungen rühren von Rogers, Marks etc.[1]) her.

Tabelle I.

Lichtquelle	Relatives Strahlungs-vermögen	Lichteffekt	Nutzeffekt	Mittleres sphärisches Lichtäquivalent
Methan (kleiner Rundbrenner)	0,062 (H.)			
Äthylen (kleiner Rundbrenner)	0,115 (H.)			
Acetylen (kleiner Rundbrenner)		0,055 (H.)		
Leuchtgas (kleiner Rundbrenner)	0,085 (H.)	0,015 (H.)	0,0013 (H.)	
Argandbrenner	0.12 (H.)	0,016 (H.)	0,0019 (H.)	
Kerze		0,015		
Petroleumlampe	0,182 (H.)		0,00029 (W.)	$27,1 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Auerbrenner	0,017 (W.)	0,01(—0,04 W.)	0,00018 (W.)	$4,4 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Preßgasglühlicht			0,00065 (—96 W.)	$13,7 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Spiritusglühlicht			0,000063 (W.)	$2,2 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Zirkonlampe		0,084		
Glühlampe	0,075 (H.)	0,06	0,0047 (H.W.) (—0,002 W.)	$19,9 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Osmiumlampe			0,0062 (W.)	$18,5 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Nernstlampe		0,15 (?)	0,0085 (W.)	$30,6 \cdot 10^{-9}$ (W.)
Bogenlampe		0,08—0,127	0,0030-34 (W.)	$5,2—1,0^{-9}$ (W.)
Magnesiumlicht		0,137		
Geißlerrohr		0,34		

Die von Wedding ermittelten Werte für (gewöhnliches) Petroleumlicht, sowie für Auer-, Preßgas- und Spiritusglühlicht erscheinen sehr niedrig neben den von R. von Helmholtz für Gaslicht und für die Argandlampe bestimmten Zahlen. Wenn man in Betracht zieht, daß nach K. Ångström[2]) das Lichtäquivalent für die Hefnerlampe $20,6 \cdot 10^{-8}$ ist, fällt auch die Kleinheit der aus jenen Werten folgenden Lichtäquivalente auf; noch deutlicher tritt dies hervor, wenn wir nach dem „*minimalen Lichtäquivalent*" fragen.

1) Siehe W. B. von Czudnochowski, l. c., L. Dressel, Lehrb. d. Physik, Freiburg i. Br. 1900. (Herder.) Bd. II. S. 952.

2) Acta Reg. Soc. Upsala 1903. — Phys. Rev. **17.** 302. 1903. — Physikal. Zeitschr. **5.** 456. 1904.

Das „minimale Lichtäquivalent" stellt die minimale Energiemenge dar, welche bei günstigster Energieverteilung im sichtbaren Spektrum der Strahlung von der Helligkeit 1 H.K. entpricht. Diese Größe sollte eigentlich der Berechnung des *Wirkungsgrades* zugrunde gelegt werden und nicht — was fast immer geschieht — der rein zufällige Wert der Hefnerlampe; aber die Ermittelung des minimalen Lichtäquivalents hat gewisse Schwierigkeiten. Jedenfalls müssen wir von der Betrachtung solcher Körper, welche allaktine Strahlung zeigen oder selektive Emission besitzen, absehen; denn aus physiologischen und hygienischen Gründen muß das von einer praktischen Lichtquelle emittierte Licht in seiner Zusammensetzung dem Sonnenlicht möglichst nahe kommen. Da wir die Sonne ohne Frage in erster Annäherung als schwarzen Körper ansehen dürfen, erscheint es am zweckmäßigsten, unseren Betrachtungen die Strahlungsverhältnisse des absolut schwarzen Körpers im sichtbaren Spektralgebiet zugrunde zu legen.

Wenn wir mit S_λ das Strahlungsvermögen des schwarzen Körpers für Licht von der Wellenlänge λ bei einer bestimmten Temperatur bezeichnen, so ist die „relative Helligkeit" I_λ in dem der Wellenlänge λ entsprechenden Gebiet des Spektrums gegeben durch die Beziehung

$$I_\lambda = \varphi_\lambda S_\lambda, \tag{1}$$

worin φ_λ den „Helligkeitsfaktor" für Strahlen von der Wellenlänge λ bedeutet. Die Helligkeitsfaktoren, d. h. die Ordinaten in der auf ein Spektrum mit konstanter Energie in allen Gebieten bezogene „Empfindlichkeitskurve" für das Auge, sind bekanntlich keine Konstanten, sondern von dem Betrag der Energie abhängig; doch gilt für mittlere Helligkeiten, wie E. Rasch[1]) aus den A. Königschen spektrophotometrischen Messungen schließt, die Gleichung

$$\varphi_\lambda = \left[\frac{\lambda}{\lambda_m} e^{1-\frac{\lambda}{\lambda_m}}\right]^n, \tag{2}$$

worin λ_m die Wellenlänge des Gebietes maximaler Helligkeit ($=0{,}535\ \mu$) bedeutet; φ_λ ist auf $\varphi_{\lambda_m} = 1$ bezogen; n ist eine Konstante. Die Gesamthelligkeit des schwarzen Körpers für die absolute Temperatur T würde sich unter Zuhilfenahme der Gleichung (2) sowie der Wien-Planckschen Formel zu

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik und Maschinenbau 1903. Heft 4—12.

$$I = c_1 \int\limits_{\lambda_1 = 0{,}40\,\mu}^{\lambda_2 = 0{,}75\,\mu} \left[\frac{\lambda}{\lambda_m} e^{1 - \frac{\lambda}{\lambda_m}} \right]^n \cdot \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \, d\lambda \qquad (3)$$

ergeben.

Durch Ausführung der Integration könnte man für ein größeres Temperaturintervall [für welches Gleichung (3) gilt] die Helligkeit des schwarzen Körpers ermitteln und mit dem allerdings noch nicht umfangreichen experimentellen Material vergleichen, welches wir O. Lummer, F. Kurlbaum, E. Pringsheim[1]) und W. Nernst[2]) verdanken. Drückt man ferner die Energie der sichtbaren Strahlung des schwarzen Körpers mit Hilfe der Wien-Planckschen Formel aus und dividiert diese Größe durch den auf dieselbe Temperatur bezogenen Ausdruck (3), so ergibt sich das Lichtäquivalent

$$A = \frac{\varLambda}{I} = \frac{\int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda \, d\lambda}{\int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varphi_\lambda \, S_\lambda \, d\lambda} = \psi(T). \qquad (4)$$

Differenzieren wir die resultierende Gleichung nach A und T, und setzen wir den Differentialquotienten $= 0$, so finden wir die Bedingungen für das minimale Lichtäquivalent. Soviel ich weiß, liegen rechnerische Versuche in dieser Hinsicht nicht vor; doch finde ich, nachdem diese Überlegungen von mir an anderer Stelle (unter der Presse) ausgeführt worden waren, interessante Versuche von H. Eisler,[3]) dem die oben erwähnte Mitteilung von E. Rasch über Gleichung (3) nicht bekannt war, zur graphischen Extrapolation des minimalen Lichtäquivalents. H. Eisler hat die aus der Wienschen Formel sich für eine Reihe von Temperaturen ergebenden Isothermen mit den von S. P. Langley[4]) ermittelten Helligkeitsfaktoren kombiniert und an den entstandenen Kurven graphische Ausmessungen der Gesamthelligkeit ausgeführt; die gefundenen Gesamthelligkeiten, welche in einem durch die Langleyschen Zahlen bedingten willkürlichen Maß ausgedrückt sind, stehen in der I. Kolonne der Tabelle 2; in der Kolonne II

1) O. Lummer und F. Kurlbaum, Verh. Deutsch. phys. Ges. **II.** 89. 1900. — O. Lummer und E. Pringsheim, Phys. Zeitschr. **3.** 99. 1901.

2) W. Nernst, Phys. Zeitschr. **4.** 733. 1903.

3) Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 188.

4) Sill. Journ. 1886. 359.

habe ich die Zahlen auf H.K. umgerechnet, unter Zugrundelegung der für 1 qmm des schwarzen Körpers von O. Lummer und E. Pringsheim ermittelten Wertes $I = 0{,}0635$ H.K. bei 1708° abs. E. Rasch[1]) hat für die Abhängigkeit der Helligkeit von der Temperatur die Gleichung

$$I_1 = I e^{k\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)} \tag{5}$$

abgeleitet; diese Formel stützt sich auf das von O. Lummer und F. Kurlbaum empirisch gefundene Gesetz

$$\frac{I}{I_1} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^x. \tag{6}$$

x ist nur für ein kleines Temperaturintervall konstant, und nach E. Rasch soll die Beziehung

$$x\,T = k = 25000 \tag{7}$$

bestehen; diese Konstante ist im Exponenten der Gleichung (5) enthalten.

Tabelle 2.

$T_{abs.}$	I Helligkeit in willkürl. Maß	II Helligkeit in H.K. nach H. Eisler	III Helligkeit in H.K. nach E. Rasch	IV Lichtäquival. nach H. Eisler in willkürlich. Maß	V Lichtäquival. nach H. Eisler auf die H.K. bezogen
800	$2{,}3 \cdot 10^{6}$	$1{,}94 \cdot 10^{-9}$	$4{,}08 \cdot 10^{-9}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	$6{,}18 \cdot 10^{-6}$
1000	$2{,}3 \cdot 10^{9}$	$1{,}94 \cdot 10^{-6}$	$2{,}07 \cdot 10^{-6}$	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{-6}$
1500	$7{,}6 \cdot 10^{12}$	$6{,}40 \cdot 10^{-3}$	$8{,}40 \cdot 10^{-3}$	$2{,}86 \cdot 10^{-4}$	$4{,}20 \cdot 10^{-7}$
1825[2])				$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	$2{,}06 \cdot 10^{-7}$
2000	$4{,}8 \cdot 10^{14}$	$4{,}04 \cdot 10^{-1}$	$5{,}35 \cdot 10^{-1}$	$9{,}09 \cdot 10^{-5}$	$1{,}68 \cdot 10^{-7}$
2500	$6{,}4 \cdot 10^{15}$	5,39	6,45	$5{,}88 \cdot 10^{-5}$	$1{,}09 \cdot 10^{-7}$
3000	$3{,}8 \cdot 10^{16}$	32,0	33,8	$4{,}63 \cdot 10^{-5}$	$8{,}58 \cdot 10^{-8}$
4000	$3{,}6 \cdot 10^{17}$	303	275	$3{,}50 \cdot 10^{-5}$	$6{,}48 \cdot 10^{-8}$
5000				$3{,}08 \cdot 10^{-5}$	$5{,}70 \cdot 10^{-8}$
6000	$3{,}5 \cdot 10^{18}$	2950	2180	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$4{,}63 \cdot 10^{-8}$

In der Kolonne III stehen die Helligkeiten, welche ich unter Zugrundelegung der oben angegebenen Norm nach Gleichung (5) berechnet habe; die Werte von E. Rasch und von H. Eisler zeigen erhebliche Abweichungen, was bei der völligen Verschiedenheit der Methoden nicht wunderbar ist; sodann wären an Stelle

1) Drudes Annaln 14. 193. 1904.

2) Temperatur der Hefnerlampe.

der von H. Eisler benutzten Zahlen Langleys, wie F. Jablonski[1]) bemerkt hat, besser vielleicht die A. Königschen Faktoren heranzuziehen; dies ist mir deshalb wahrscheinlich, weil die Langleyschen Messungen sich auf geringe Helligkeiten beziehen, bei denen naturgemäß (Purkinje-Phänomen) die Faktoren für die langwelligen Strahlen im Vergleich zu denen für die kürzeren Wellenlängen erheblich kleiner sind, als bei der von A. König untersuchten mittleren Helligkeitsstufe, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

μ	φ S. P. Langley	φ A. König
0,769	—	0,0000016
0,75	0,00001	—
0,670	—	0,000427
0,65	0,01200	0,0129
0,605	—	0,11403
0,60	0,14000	—
0,590	—	0,25000
0,58	0,28000	—
0,575	—	0,45000
0,535	—	1,00000
0,53	1,00000	—
0,47	0,62000	0,09728
0,430	—	0,00226
0,40	0,01600	—
0,380	—	0,0000004

H. Eisler bekommt, wie aus dieser Tabelle leicht zu erkennen ist, zu kleine Helligkeiten bei tieferen Temperaturen, bei denen das Energiemaximum im langwelligen, zu große dagegen bei höheren Temperaturen, bei denen es im kurzwelligen Gebiet liegt. Dazu kommt noch, daß bei Temperaturen oberhalb 4000° abs. die von H. Eisler benutzte Wiensche Formel nicht mehr anwendbar ist.

Wie außerordentlich schnell die Helligkeit mit steigender Temperatur gemäß der Forderung des Lummer-Kurlbaumschen Gesetzes fortschreitet, ist aus den Reihen II und III der Tabelle 2 ersichtlich. Die Kolonne IV enthält die aus Kolonne I folgenden Verhältniszahlen für das *Lichtäquivalent des schwarzen Körpers* bei

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1904. 374; vergl. dazu H. Eisler, ebenda, S. 443.

verschiedenen Temperaturen; in Kolonne V habe ich die Zahlen auf das von K. Angström ermittelte Lichtäquivalent der Hefnerlampe = $20{,}6 \, . \, 10^{-8}$ umgerechnet; wie H. Eisler bemerkt hat, führen die Werte wahrscheinlich zu einem oberhalb 6000° abs. liegenden Minimum. Die Existenz eines solchen Minimalwertes ergibt sich, wie O. Lummer, E. Pringsheim[1]) u. a. gezeigt haben, schon aus der Erwägung, daß zufolge dem Wienschen Gesetz

$$\lambda_{max} T = k = 2940$$

bei sehr hohen Temperaturen das Energiemaximum immer tiefer in das Gebiet der kurzwelligen, physiologisch weniger wirksamen Strahlen wendet, einer großen Steigerung des Energieaufwandes schließlich also nur eine geringe Zunahme der Helligkeit antspricht; ein Erhitzen von Strahlern, die im sichtbaren Spektralgebiet schwarze Strahlung liefern, über die dem minimalen Lichtäquivalent entsprechende Temperatur hinaus wäre also (abgesehen von der technischen Unmöglichkeit) unökonomisch.

Die Kolonne V zeigt auch, daß die von W. Wedding ermittelten Werte (vergl. Tabelle 1) für die Lichtäquivalente zu klein sein dürften. — Zur Bewertung einer Lichtquelle könnte man nun den Wirkungsgrad auf das definierte minimale Lichtäquivalent beziehen, welches durch sorgfältige Extrapolation oder Berechnung noch genau festzustellen wäre. Es erscheint aber noch fraglich, ob man dieses „absolute minimale Lichtäquivalent" in die Rechnung einführen soll; denn wahrscheinlich ist die Sonnentemperatur niedriger, als die Temperatur jenes Äquivalents; und wir wissen aus den Untersuchungen von S. P. Langley, daß das Sonnenlicht ohne atmosphärische Absorption uns bläulich erscheinen würde; Licht von dieser Farbe wäre aber aus physiologischen etc. Gründen nicht zweckmäßig; daher scheint es mir diskutabel, ob man der Berechnung des Wirkungsgrades nicht vielleicht das „praktische minimale Lichtäquivalent", welches dem Licht der Sonnenstrahlung unter günstigsten Bedingungen (hoher Stand der Sonne, klare Atmosphäre etc.) entspricht, zur Berechnung heranziehen will.

Zur Ermittelung dieser Größe wollen wir folgende, aus den Untersuchungen von S. P. Langley,[2]) W. Trabert[3]) und von

1) Vergl. z. B. O. Lummer, Ziele der Leuchttechnik, Berlin (R. Oldenbourg) 1903.
2) Wied. Ann. **19**. 226. 384. 1883.
3) L. Dressel, Lehrb. d. Phys. Bd. II. 950.

G. B. Rizzo[1]) über die *Solarkonstante* und verwandtes sich ergebende Tabelle benutzen:

Tabelle 4.

	Strahlung der Sonne in g.-cal. pro Minute auf 1 qcm bei senkrechter Incidenz		
	Gesamt	Ultrarot	Sichtbar
an der Grenze der Atmosphäre	2,50	1,37	1,13
an der Erdoberfläche . . .	1,60	1,00	0,60

Wir müssen ferner noch die Beleuchtungsstärke der Sonnenstrahlung an der Erdoberfläche unter günstigsten Bedingungen kennen; über diese Größe schwanken jedoch die Angaben ganz außerordentlich, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Beobachter	Lux
G. Müller[2]) (nach Bouguer, Exner etc.) . .	50000
Ch. Fabry[3])	120000
Sv. Arrhenius[4]) (nach Bond, Zöllner etc.) .	288000

Unter Zugrundelegung dieser Werte erhielt ich die „praktischen minimalen Lichtäquivalente“ in Kolonne I der Tabelle 5; um dieselben und damit die Angaben der Beleuchtungsstärke des Sonnenlichtes einigermaßen kritisieren zu können, betrachten wir, daß das eigentliche Lichtäquivalent der Sonnenstrahlung (an der Grenze der Atmosphäre) von dem praktischen minimalen nicht wesentlich abweichen wird; denn aus den Untersuchungen Langleys über die Absorption des Sonnenlichts in der Atmosphäre (vergl. Tabelle 4) läßt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die kurzwelligen Strahlen stärker absorbiert werden, als die langwelligen, in erster Annäherung entnehmen, daß die Helligkeit des Sonnenlichts am Rande der Atmosphäre ca. doppelt so groß ist, als an der Erdoberfläche, während für die sichtbaren Strahlungen die Verhältniszahl $^{113}/_{60}$ (also nicht ganz 2) gilt. Die eigentlichen Lichtäquivalente der Sonnenstrahlung würden sich also ein wenig niedriger ergeben,

1) Vergl. Sv. Arrhenius, Lehrbuch der kosmischen Physik. Leipzig (S. Hirzel) 1903. Bd. I. 165. Der Wert von Rizzo stimmt mit der von Rosetti ermittelten Solarkonstante überein.

2) Photometrie der Gestirne. Leipzig 1897. (W. Engelmann.) S. 311.

3) Eclair électr. **37.** 413. 1903; Beibl. 1904. 633.

4) Kosm. Physik. **I.** 93.

als die praktisch-minimalen; sie anzuführen hat natürlich bei der Unsicherheit der Überlegungen keinen Wert; aber wir dürfen aus den Zahlen der Kolonne I in Tabelle 5 die ungefähre Lage der Sonnentemperatur aus der Kolonne V der Tabelle 2 ermitteln; die Resultate stehen in Kolonne II der Tabelle 5.

Tabelle 5.

Zugrunde gelegte Beleuchtungsstärke in Lux	I Lichtäquivalent der Sonnenstrahlung	II Temperatur (abs.) der Sonne
50 000	$2{,}04 \cdot 10^{-7}$	1900
120 000	$8{,}35 \cdot 10^{-8}$	3300
288 000	$3{,}47 \cdot 10^{-8}$	7500

Der von G. Müller angegebene Wert der Beleuchtungsstärke des Sonnenlichts ist also sicher viel zu klein; nehmen wir an, daß die Sonnentemperatur bei ca. 6000^0 abs. liegt, was nach den von E. Warburg,[1]) O. Lummer, E. Pringsheim[2]) u. a. auf Grund des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes, wie auch des Wienschen Gesetzes ausgeführten Berechnungen wahrscheinlich ist, so können wir schließen, daß die wahre Beleuchtungsstärke, die der Rizzoschen Solarkonstante 2,50 entspricht, etwa 216000 Lux beträgt.

Schließlich möge noch folgende Überlegung Platz finden; wenn wir unter Benutzung des eben interpolierten Beleuchtungswertes der Sonnenstrahlung die Helligkeit von 1 qmm der Sonnenoberfläche selbst berechnen, so erhalten wir

$$I = \frac{(149 \cdot 10^9)^2 \cdot 432 \cdot 10^8}{151 \cdot 10^{22}} = \text{ca. } 6300 \text{ H.K.}$$

Dieser Wert ist aber unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Leuchtkraft an allen Stellen der Sonne die gleiche ist; nach den Untersuchungen, besonders von H. C. Vogel,[3]) trifft dies aber keineswegs zu, da die Helligkeit wegen der Absorption in den höher liegenden Schichten nach dem Rande hin abnimmt; unter Berücksichtigung dieser Tatsachen würde die oben angegebene Zahl sich noch wesentlich erhöhen. Der unkorrigierte Wert führt bei einer Umschlagsrechnung nach Gleichung (6) und (7) zu einer Sonnen-

1) Verh. Phys. Ges. **1.** 50. 1899.

2) z. B. Ziele der Leuchttechnik. S. 94.

3) Monatsber. Preuß. Akad. Wiss. 1877. 104. — Vergl. G. Müller, Photometrie d. Gestirne. S. 320.

temperatur von ca. 7000° abs.; eine erhebliche Erhöhung jener Zahl würde aber bei der schnellen Zunahme der Helligkeit mit der Temperatur keine große Änderung im Resultat zur Folge haben.

Die mitgeteilten Überlegungen können und sollen wegen der Unsicherheit der zahlenmäßigen Grundlagen nur zur Orientierung in erster Annäherung dienen. Man sieht aber, daß bei genauer Kenntnis der in Betracht kommenden Größen sich interessante Fragen auf neuen Wegen in Angriff nehmen lassen. Vor allen Dingen scheint es im Interesse der praktischen wie auch der theoretischen Forschung wünschenswert, die Helligkeit des schwarzen Körpers für ein großes Temperaturintervall experimentell zu bestimmen und mit den Ergebnissen rechnerischer oder graphischer Auswertungen unter Zugrundelegung der Wien-Planckschen Formel und der A. Königschen Helligkeitsfaktoren zu vergleichen. Eine Erweiterung unserer Kenntnis von diesen Faktoren auf rechnerischem und experimentellem Wege würde auch sehr lohnen. Die Differenzen in den Angaben der Beleuchtungsstärke und des Lichtäquivalents der Sonnenstrahlung wären wohl durch häufige gleichzeitige Bestimmungen der Solarkonstante, des Lichteffekts und der Helligkeit am besten zu eliminieren. Solarkonstante und Lichteffekt würden sich am genauesten durch die von K. Ångström bei seinen Untersuchungen über die Strahlung der Hefnerlampe angewandten vortrefflichen Methoden ermitteln lassen.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Die Tätigkeit der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1903.[1])

Elektrische Arbeiten.

Kathodenzerstäubung.[2])

Die Zerstäubung der Glimmstromkathode wurde in Luft und Wasserstoff unter 1 mm Druck beobachtet. Die kreisförmigen Kathoden hatten

1) Auszug aus dem dem Kuratorium der Reichsanstalt im März 1904 erstatteten Tätigkeitsbericht. Mit Genehmigung der Herrn Präsidenten abgedruckt aus der „Zeitschr. f. Instrumentenkunde", Mai 1904. Die Namen der Beamten, welche die Arbeiten ausgeführt haben, sind in Anmerkungen zu den einzelnen Nummern des Textes aufgeführt.

2) Holborn, Austin.

1 cm Durchmesser und befanden sich in Ansätzen eines Entladungsrohrs, die etwa 2 cm weit waren. Bei Innehaltung dieser räumlichen Anordnung wuchs in Luft der Gewichtsverlust, den Kathoden vieler Metalle bei gleichem Entladungsstrom erlitten, in einem großen Bereich des Kathodenfalls V linear mit diesem an.

Ferner lassen sich die Metalle in Gruppen einteilen, innerhalb deren die zerstäubten Mengen verschiedener Metalle bei demselben Kathodenfall sich wie ihre Äquivalentgewichte A/n verhalten. Zu der einen Gruppe, deren Gewichtsverlust y nach halbstündiger Entladung bei einer Stromstärke von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ Amp. für Kathodengefälle zwischen 600 und 2500 Volt durch die Gleichung

$$y = 0{,}001\,63 \, \frac{A}{n} (V - 495) \, \text{mg} \cdot 10^{-2} \qquad \text{Ia}$$

dargestellt wird, gehören Platin, Iridium, Kupfer und Nickel. Die zweite Gruppe, deren Glieder der Formel

$$y = 0{,}001\,87 \, \frac{A}{n} (V - 495) \, \text{mg} \cdot 10^{-2} \qquad \text{Ib}$$

folgen, umfaßt Wismut, Palladium, Antimon und Rhodium. Silber kann der einen oder der anderen Gruppe angehören; die Ursache für das verschiedene Verhalten wurde bisher nicht aufgefunden.

Gold kann man bei kleinem Kathodenfall (bis 1000 Volt) der ersten Gruppe als einwertiges Metall anreihen. Bei größeren Spannungen jedoch fallen die Gewichtsverluste zu klein aus. Ob diese Abweichung auf eine Änderung der Wertigkeit zu schieben ist, worauf auch einzelne Beobachtungen an Platin und Wismut deuten, oder auf eine Einwirkung des Quecksilberdampfes der Pumpe, bedarf noch näherer Untersuchung.

Rechnet man die Beobachtungen, die Granqvist[3]) über die Zerstäubung von Gold, Silber, Platin und Kupfer mit etwa viermal stärkerem Strom in Entladungsröhren von ähnlicher Weite angestellt hat, unter der Annahme, daß die Zerstäubung der Stromstärke proportional ist, auf den Strom von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ Amp. um, so ergibt sich

$$y = 0{,}001\,46 \, \frac{A}{n} (V - 350) \, \text{mg} \cdot 10^{-2}. \qquad \text{II}$$

Der Unterschied zwischen den Gleichungen II und Ia erklärt sich zur Genüge aus der verschiedenen Anordnung der Kathode im Entladungsrohr, deren Form, wie besondere Versuche ergaben, von großem Einfluß ist.

Bei den Entladungen im verdünnten Wasserstoff ließ sich keine solche Gesetzmäßigkeit nachweisen. Die Gewichtsverluste steigen anfangs ebenfalls mit wachsendem Kathodenfall an, scheinen sich aber bald einem Grenzwert zu nähern. In quantitativer Beziehung wahren die Metalle im allgemeinen dieselbe Reihenfolge wie in Luft, nur Iridium und Rhodium treten an das Ende der Reihe (Anh. Nr. 10).

1) G. Granqvist, Oefvers. af K. Vetenskaps-Ak. Förhandl. 1898. S. 709.

Strahlung.

Die optischen Arbeiten zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine sich mit der Temperaturstrahlung und der Untersuchung der gebräuchlichen Lichtquellen beschäftigt, die andere mit dem Studium des Leuchtens infolge von Lumineszenz, welches neuerdings gleichfalls Eingang in die Leuchttechnik gefunden hat (farbige Bogenlampen, Quecksilberlichtbogen). Hierbei sollte zunächst das Leuchten der Gase systematisch untersucht werden, um Anhaltspunkte zur ökonomischeren Lichtbereitung bezw. Aufschluß über die Mechanik des Leuchtens zu erhalten.

A) Temperaturstrahlung.

1. Festlegung und Erweiterung der strahlungstheoretischen Temperaturskale.[1])

Die mit dem schwarzen Kohlekörper angestellten Versuche hatten gezeigt, daß die schwarzen Strahlungsgesetze noch bis zu Temperaturen von 2300° abs. ihre Gültigkeit behalten. Weitere Versuche haben ergeben, daß die Kohlerohre bis gegen 2800° abs. erhitzt werden können, daß sich aber mit dieser und jeder weiteren Steigerung der Temperatur die Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten in hohem Maße steigern. Schon bei den früher erreichten Temperaturen ist die Entwicklung giftiger Gase so lästig, daß im Beobachtungsraum eine Abzugsvorrichtung angebracht werden mußte, welche die vom Kohlekörper ausgehenden Gase an allen jenen Stellen des Raumes abzusaugen gestattet, an denen der Körper während der Messungen stehen muß.

Es wurden daher Vorbereitungen zur Herstellung von schwarzen Körpern hoher Temperatur getroffen, welche ein bequemeres Arbeiten gestatten sollen. Zu diesem Zwecke sind Vorversuche mit Hohlräumen aus Nernst-Masse und Röhren aus Iridium im Gang.

2. Temperaturbestimmung von Lichtquellen.[2])

Es wurde eine systematische Untersuchung in Angriff genommen, um die Temperatur einiger wichtiger Lichtquellen nach einer Reihe verschiedener, teils neuer, teils auf den verschiedenen Strahlungsgesetzen beruhender Methoden zu messen. Aus der Vergleichung der verchiedenen Resultate sollen einerseits möglichst richtige Werte für die gesuchten Temperaturen ermittelt, andererseits sollen Schlüsse gezogen werden auf die Strahlungseigenschaften der in den Lichtquellen leuchtenden Substanzen und auf die Natur der in ihnen stattfindenden Leuchtprozesse.

Zu diesem Zwecke sind Glühlampen mit breiten Kohlebändern und Nernstlampen mit ausgedehnten Leuchtflächen bestellt worden, welche die Öffnung der Meßapparate (Flächenbolometer, Spektrobolometer und Spektralphotometer) auszufüllen imstande sind.

---

1) Lummer, Pringsheim.
2) Lummer, Pringsheim.

Es steht zu erwarten, daß diese Versuche die Abweichung zwischen der Strahlung des schwarzen Körpers und des blanken Platins nicht nur bis zum Schmelzpunkt, sondern noch weiter darüber hinaus festzustellen erlauben. Die Kenntnis dieser Strahlungsdifferenz ist wichtig für die optische Pyrometrie.

B) Leuchten infolge von Lumineszenz.

1. Auflösung von Spektrallinien.[1])

Nachdem sich die planparallele Platte bei streifender Inzidenz außerordentlich leistungsfähig erwiesen hat in bezug auf die Auflösung der Spektrallinien in ihre einzelnen Komponenten, konnte die Aufgabe angegriffen werden, das Interferenzspektroskop als besonderen Apparat endgültig ausführen zu lassen. Das für die Ausstellung in St. Louis bestimmte Instrument ist von Fr. Schmidt & Haensch in Berlin gebaut worden und wird später in dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben werden. Bei der Konstruktion war maßgebend, leicht nacheinander die verschiedenen Linien eines Gasspektrums in das Gesichtsfeld bringen und für jede Linie die verschiedenen zur Verfügung stehenden planparallelen Glasstreifen untersuchen zu können.

Um in der Auflösung selbst weiter zu kommen, bedarf es vor allem noch vorzüglicherer Platten als es die bisher untersuchten sind. Es wurde darum mit den bedeutendsten Firmen wegen der Herstellung planparalleler Platten verhandelt und das Interesse derselben durch Bestellung von Glasplatten geweckt, welche bei einem kleinen „Öffnungsverhältnis" (Dicke zur Länge des Glasstreifens) auf der ganzen Länge bis auf $^1/_{20}$ Wellenlänge gleich dick und möglichst plan sind.

2. Apparat zur Untersuchung planparalleler Platten.[2])

Zur genaueren Untersuchung der beim Interferenzspektroskop benutzten planparallelen Platten wurde ein Apparat konstruiert, welcher auf bequeme Weise die Platten sowohl nach der von Lummer,[3]) als auch nach der von Perot und Fabry[4]) angegebenen Methode zu untersuchen gestattet. Bei dieser ist die Platte beiderseitig durchsichtig versilbert, wodurch die Interferenzringe eine abnorme Schärfe erhalten. Die dadurch erreichte hohe Empfindlichkeit läßt sich wenigstens bei relativ dünnen Platten noch steigern, wenn man nur die eine Seite durchsichtig, dagegen die andere Seite undurchsichtig versilbert und in geeigneter Weise mit Öffnungen (feine Löcher) versieht, damit das Licht Zutritt hat.

---

1) Lummer, Gehrcke.
2) Lummer, Gehrcke.
3) Wied. Ann. **23.** 49. 1884.
4) Ann. de chim. et de phys. **12.** 459. 1897.

3. Das Leuchten der Gase in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, vom Druck und der Weite des Rohrs.[1])

a) Um den Einfluß der Temperatur auf die Emission zu untersuchen, wurden die Geißlerschen Rohre in flüssige Luft gebracht. Die bisherigen an Quecksilberdampf und Wasserstoff angestellten Beobachtungen haben noch zu keinem definitiven Resultate geführt. Es ist zu erwarten, daß die neuen von Heraeus aus Quarz hergestellten Quecksilberbogenlampen diese Frage besser zu beantworten erlauben, da man bei ihnen einen Teil des leuchtenden Kapillarrohres bis etwa 1200^0 C. erhitzen kann.

b) Um den Einfluß des Druckes studieren zu können, ist eine Bogenlampe in Auftrag gegeben worden, bei der man den Druck von 0 bis etwa 8 Atmosphären steigern kann. Es soll das von gefärbten Kohlen ausgesandte Bogenlicht mittes des Interferenzspektroskops untersucht werden. Um ein sicher begründetes Urteil über die Verwendbarkeit der einzelnen Typen von Interferenzapparaten, Prismensystemen, Gittern usw. zu erhalten, ist eine genaue theoretische Diskussion aller dieser Apparate hoher Auflösungskraft angestellt worden (Anh. Nr. 20), welche dartut, daß die versilberte dicke Platte bei senkrechter Inzidenz die kleinste Wellenlängendifferenz, die unbelegte Platte bei streifender Inzidenz dagegen die größte Anzahl von Trabanten zu zeigen erlaubt und dem Stufengitter an Leistungsfähigkeit mindestens ebenbürtig ist.

c) Bei Gelegenheit der unter a) angestellten Versuche wurde vermutet, daß die Wände von Einfluß sind, sowohl auf das Leuchten, wie auf die Leitung des eingeschlossenen Gases, insofern die Erscheinungen in engen Kapillaren anders verlaufen als in weiten Röhren. Um den Einfluß der Rohrweite genauer zu studieren, wurde die *geschichtete* Entladung des Wasserstoffs unter Anwendung einer Hochspannungsbatterie von 11000 Volt an verschieden weiten, hintereinander zu einem Rohr verschmolzenen Röhren untersucht. Die bisherigen Messungen haben ergeben, daß dieser bisher wenigstens nicht zahlenmäßig bestimmte Einfluß der Rohrwand in bedeutendem Maße existiert und einen gesetzmäßigen Verlauf zeigt.

4. Anomale Dispersion der Gase.[2])

Um die für die Theorie der Lichtbrechung und Lichtemission wichtige *anomale* Dispersion der Gase untersuchen zu können, muß man den dispergierenden Dampf in die Form eines Prismas bringen. Diese Aufgabe ist relativ leicht beim Natriumdampf zu erfüllen, wenn man die Flamme eines Knallgasgebläses in geeigneter Weise über einen kleinen Tiegel aus Eisenblech streichen läßt, in dem sich geschmolzene Soda befindet. Sehr viel einfacher gelang es, die anomale Dispersion beim Natrium, Strontium, Thallium und einer großen Anzahl von Metallinien

---

1) Lummer, Gehrcke.
2) Lummer, Pringsheim.

nachzuweisen, indem man die Kohlen der neuen „farbigen" Bogenlampen mit den betreffenden Substanzen imprägnierte und ein geeignetes Stück des Flammenbogens, bei welchem die Dampfdichte in regelmäßiger Weise von Stelle zu Stelle variiert, als dispergierendes Prisma benutzt. Die Resultate diese Untersuchungen, welche für Sonnenphänomene eine Bedeutung haben, sind zum Teil publiziert.[1]) Um wenigstens eine Annäherung an die auf der Sonne herrschenden Bedingungen zu erreichen, sollen diese Versuche mit der unter 3b) erwähnten Bogenlampe fortgesetzt werden, welche erlaubt, den Flammenbogen in einer Atmosphäre von Wasserstoff (wichtig für die Eisenlinien) oder anderer Gase unter vermindertem oder erhöhtem Druck zu erzeugen.

Prüfungsarbeiten.

1. Photometrische Prüfungen.[2])

In der nachstehenden Tabelle sind die im Jahre 1903 ausgeführten photometrischen Prüfungen zusammengestellt:

106 beglaubigte Hefnerlampen, davon
- 17 mit Visier,
- 43 mit optischem Flammenmesser,
- 16 mit Visier und optischem Flammenmesser,
- 25 mit optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr;
- 5 mit Visier, optischem Flammenmesser und Ersatzdochtrohr;

360 elektrische Glühlampen mit Kohlenfäden, davon
- 16 in Dauerprüfung mit im ganzen 2900 Brennstunden;

48 Nernstlampen;
7 Osmiumlampen mit im ganzen 14000 Brennstunden;
7 Bogenlampen;
13 Bogenlampenkohlen;
57 Gasglühlichtapparate, davon
- 49 in Dauerprüfung mit im ganzen 30800 Brennstunden;

1 Petroleumglühlichtlampe;
2 Intensivlampen für Glühlicht;
8 Gasglühlichtbrenner besonderer Konstruktion;
11 Petroleumproben;
1 Webersches Photometer;
1 Photometerbank mit Lummer-Brodhunschem Photometeraufsatz;
5 Reflexionsvermögen von Glasversilberungen für gemischtes Licht;
2 Reflexions- und Absorptionsvermögen von halbdurchsichtigen Platten für verschiedene Wellenlängen;

Die bei den photometrischen Prüfungen gewonnenen Erfahrungen sind folgende:

Der Verbrauch der auch in diesem Jahre mehrfach geprüften Bogenlampen mit farbigem Lichtbogen auf 1 HK mittlere räumliche Lichtstärke betrug im günstigsten Falle 0,37 Watt.

Die geprüften Bogenlampen mit eingeschlossenem Lichtbogen brannten unökonomisch und unruhig.

1) Lummer und Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase. Phys. Zeitschr. **4.** 430. 1903.

2) Brodhun, Liebenthal.



Die Osmiumlampen brannten mit einer Spannung von 38 Volt. Während einer 2000stündigen Dauerprüfung zeichneten sie sich durch eine sehr günstige Ökonomie aus, welche sich verhältnismäßig wenig mit der Zeit änderte.

Auch die im Berichtsjahre geprüften Gasglühlichtapparate zeigten zum größten Teil günstige Ökonomie und hohe Lichtstärke. Die Apparate mit vertikal nach unten hängendem Glühkörper, welche in letzter Zeit in Aufnahme gekommen sind, strahlen im Gegensatz zu denjenigen mit aufrecht stehenden Glühkörpern das meiste Licht nahezu senkrecht nach unten aus; ihre Ökonomie ist etwa dieselbe, wie die der bisher gebräuchlichen Apparate.

2. Verhältnis der in verschiedenen Ländern gebräuchlichen Lichteinheiten.[1]

Unter den geprüften elektrischen Glühlampen mit Kohlenfäden war eine größere Anzahl zu Normallampen bestimmt, welche von ausländischen Instituten eingesandt waren. Darunter waren sechs vom *Lamp Testing Bureau* zu New York eingereicht welche vorher schon in den drei nachstehenden Laboratorien geprüft waren:

1. *Laboratoire Central des Electriciens* zu Paris,
2. *National Physical Laboratory* zu London,
3. *Laboratory of the Ediswan Lamp Works* zu London.

Angeblich hatten die Lampen bei gegebener Spannung eine Lichtstärke von 16 englischen Kerzen. Die Lichtstärken wurden von dem Pariser Laboratorium, mit einer Ausnahme, in *bougies décimales*, von den beiden anderen Laboratorien in englischen Kerzen angegeben. Benutzt man als Umrechnungsfaktor

$$\frac{\textit{bougie décimale}}{\text{Hefnerkerze}} = 1{,}13 \text{ (nach den Untersuchungen von Laporte)},$$

$$\frac{\text{englische Kerze}}{\text{Hefnerkerze}} = 1{,}14 \text{ (von der Reichsanstalt angenommener Wert)},$$

so ergeben sich im Mittel aus den untersuchten Lampen:

18,2 HK	nach den Messungen	des *Lamp Testing Bureau* in New York,
18,1 HK	„ „ „	der Reichsanstalt,
18,3 HK	„ „ „	des *Laboratoire Central des Electriciens* zu Paris,
18,8 HK	„ „ „	des *National Physikal Laboratory,*
20,2 HK	„ „ „	des *Laboratory of the Ediswan Lamp Works.*

Bei einer Lampe hatte das Pariser Laboratorium die Angaben in HK gemacht und denselben Wert wie die Reichsanstalt gefunden.

Im Juni fand in Zürich eine Sitzung der Internationalen Lichtmeßkommission statt, welche bei Gelegenheit der Pariser Weltausstellung gebildet wurde. Zu dieser Versammlung, welche hauptsächlich von Gasfachmännern besucht war, wurde das Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Professor Brodhun entsandt. Unter den Verhandlungsgegenständen interessierten am meisten die Bestrebungen zu einer internationalen Regelung der Frage der Lichteinheiten. In der Erkenntnis, daß vorläufig keine Aussicht auf die Einführung einer wirklich allgemein gebräuchlichen internationalen Lichteinheit vorhanden ist, beschränkte man sich darauf, allgemein anzuerkennende Verhältniszahlen zwischen den in den verschiedenen Ländern benutzten Lichteinheiten zu erstreben. Man beschloß erstens, vorläufig eine Reihe von Zahlen

1) Brodhun, Liebenthal.

zu verwenden, welche aus älteren Versuchen verschiedener Beobachter hervorgegangen ist. Unter diesen ist besonders hervorzuheben:

$$\frac{\text{Carcellampe}}{\text{Hefnerlampe}} = 10{,}9\,,$$

$$\frac{\text{10 Kerzen-Pentanlampe}}{\text{Hefnerkerze}} = 11{,}4\,.$$

Zweitens sollen in Deutschland, England und Frankreich weitere Versuche über diese Verhältniszahlen angestellt und auf Grund dieser Versuche in einer späteren Sitzung definitive Zahlen angenommen werden.

Im Anschluß an diese Bestrebungen hat die Reichsanstalt vergleichende Messungen zwischen der Hefnerlampe, der Carcellampe und der Harcourtschen 10 Kerzen-Pentanlampe angestellt, welche jedoch noch nicht abgeschlossen sind.

(Eingegangen am 7. Juli 1904.)

Referate.

Neue Bücher.

E. König. Die Farbenphotographie. Mit 1 Farbentafel. 8⁰. 88 S. (Phot. Bibl. 19.) Berlin. Gust. Schmidt. 1904. M. 2.50.

Diese Anleitung geht mehr ins Breite, als die Miethes. Sie beschränkt sich nicht auf **ein** Verfahren, sondern bringt von allen etwas. Besonders sind natürlich die Dreifarbenmethoden berücksichtigt, die auf Verwendung der neuen Äthylrot-, Orthochrom- und Pinachromplatten beruhen. Unseres Erachtens bedeutet aber die Benützung dreier verschiedener Platten einen Rückschritt. Die Herstellung der Filter ist eingehend beschrieben, die kürzlich vom Verfaser publizierte und an dieser Stelle referierte Art des Aufeinanderlegens zweier Filter ist übrigens vor Jahren von Lumière angegeben worden, wie wir selbst auf die Gefahr hin, daß uns unsere Literaturkenntnis wieder einmal vorgeworfen werde, bemerken müssen. Ganz ausführlich ist die Herstellung des Chromoskops beschrieben, dagegen fehlt die Dreifarbenprojektion ganz. E. Englisch.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen usw.

Lehr- und Versuchs-Anstalt für Photographie, München. Jahresbericht über das vierte Schuljahr, 1903/1904.

Carl Zeiss, optische Werkstätte, **Jena.** Hauptkatalog über photographische Objektive etc. Lex. 8⁰. 1904.

Der neue Katalog schließt sich in vornehmer Ausstattung den älteren Ausgaben an; er enthält aber die neuen Objektivtypen Unar und Tessar und die Apochromatobjektive, für deren Leistungsfähigkeit drei Farbendrucke beigegeben sind. Daß bei der kleinen Japanerin des Titels Rot unangenehm vorschlägt, ist natürlich nicht aufs Konto der Objektive zu setzen.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

II. Band. 1904. Heft 12.

Dreifarbenprojektionsapparat.

Von J. Precht.

(Mit 1 Figur im Text.)

Meine in dieser Zeitschrift, Bd. II, S. 60, beschriebene Einrichtung für Dreifarbenprojektion hat inzwischen eine Umgestaltung erfahren, über die hier kurz berichtet sei.

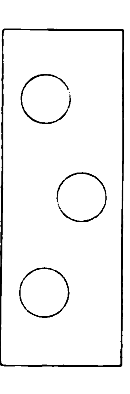
Es ist schon früher hervorgehoben, daß der einzige bei größeren Ansprüchen an das Format auftretende Mangel die etwas geringe Lichtstärke ist. Erfahrungsgemäß wirkt nun ein farbiges Bild kleinen Formats und dafür erhöhter Lichtstärke weit mehr befriedigend als ein größeres Projektionsbild mit matteren Farben. Ich habe daher neuerdings Beleuchtungslinsen und Projektionsobjektive von 15 cm Brennweite gewählt. Bei dem in Anwendung kommenden Abstand des Projektionsschirms von 4 m würde dabei dem Format des einzelnen Teilbildes (65 × 60 mm) eine Bildgröße auf dem Schirm von 163 × 160 cm entsprechen. Nun geht aber ein schmaler Rand der Aufnahmeplatte 65 × 180 durch das Einlegen in die Kassette rechts und links verloren, ferner ein schmaler Streifen zwischen den drei Filtern, so daß das freie Bildformat nur etwa 60 × 55 mm beträgt. Dieses würde ein projiziertes Bild von 160 × 147 cm ergeben. Hiervon nutze ich gegenwärtig nur die Fläche von 145 × 125 cm aus, weil ich dadurch den Vorteil habe, als Schirm ein Zeichenbrett dieser Abmessungen verwenden zu können, das mit dem breitesten, im Handel erhältlichen rein weißen Rollenpapier bespannt wird. Von den außerhalb des festen Bildfeldes liegenden Plattenrändern entsteht bei der Projektion ein sehr störender farbiger Rahmen, der natürlich hier von selbst wegfällt.

Eine weitere Änderung betrifft die Anordnung der Filter *hinter* den Beleuchtungslinsen sowie die Stellung der Filter und Beleuchtungslinsen *über*einander statt *neben*einander. Dabei ist also ein Aufnahmeapparat mit vertikaler Bewegung des Filterschlittens vor-

ausgesetzt. Mein Apparat hat die Form einer einstellbaren 6 × 9 Hand-Klappkamera und ist außer zu Dreifarbenaufnahmen nach Abnahme des Filterschlittens ohne weiteres zu gewöhnlichen Aufnahmen verwendbar. Die Brennweite der meist benutzten Aufnahmeobjektive trägt 11 und 12 cm, bei einem Öffnungsverhältnis von f/4,5.

In seiner jetzigen Einrichtung gestattet der Projektionsapparat die wichtigsten Bedingungen der richtigen Farbenwiedergabe: *gleiche Größe und gleiche Beleuchtungsstärke der drei Teilbilder,* mit sehr großer Annäherung zu erfüllen. Voraussetzung zur Erreichung dieses Ziels ist eine sorgfältige Einstellung.

Nach dem Ausrichten des Apparatentisches gegen die Projektionswand zentriert man die Lampe gegen die Beleuchtungslinsen und das Mittelobjektiv, während die beiden andern Objektive verdeckt bleiben. Ist für die Mitte auf diese Weise gleichmäßige Beleuchtung erreicht, so entwirft man ein Bild des Bogens auf dem Schirm und ändert die Stellung der äußeren Objektive mit den Koordinatenschrauben, bis die äußeren Bogenbilder mit dem mittleren zusammenfallen. Darauf projiziert man die Bilder dreier wie in der Figur angeordneter Öffnungen, ohne die Farbenfilter einzusetzen. Man erhält auf dem Schirm drei sich teilweise überdeckende Kreise; in der Mitte, wo alle drei Bilder übereinander greifen, hat man die Summe der Helligkeiten aller drei Teilbündel. Etwas außerhalb entstehen Zweiecke, deren Helligkeit der Summe von je zwei Teil bündeln entspricht, während ganz außen der freigebliebene Teil jedes Kreises die Helligkeit des einzelnen Teilbündels zeigt.



Die Gleichheit der Lichtmengen in den drei Teilbündeln kann das Auge nach diesem Bilde mit großer Sicherheit beurteilen. Die anfangs fast stets vorhandenen Differenzen, welche die Richtigkeit der Farbenwiedergabe stark beeinträchtigen, werden durch Änderung der Stellung der Kohlen gegeneinander beseitigt. Meist erweist sich bei der normalen Stellung der Kohlen, wie sie für einfache Projektion durch die Kohlenhalter in zuverlässiger Weise gewährleistet ist, die Helligkeit des oberen Teilbildes zu klein. Dieses beleuchtet bei der gewählten Anordnung das Blaubild. Wird die negative Kohle durch Abfeilen ihres Endes mehr nach vorn gerückt, so brennt der positive Krater steiler aus und die Lichtverteilung wird in allen drei Bündeln

die gleiche. (Ich bemerke, daß das sonst vortreffliche Zeisssche Gehäuse wohl eine seitliche Verschiebung der Lampe und eine Änderung ihrer Neigung gestattet; es ist aber keine Höhenverschiebung bei gleichbleibender starker Neigung möglich, wie sie der vorliegende Zweck erfordert.)

Bei eingesetzten Filtern liefern die drei Kreise die Youngsche Farbenmischrosette.

Was die zweite wichtige Bedingung, die der genau gleichen Größe der Teilbilder betrifft, so wird sie dadurch erreicht, daß man mit Hilfe der Dreifarbenkamera, deren Filter gleiche optische Dicke haben, eine aus geodätischen Maßstäben bestehende Prüfungstafel aufnimmt und das Projektionsbild nach diesem Negativ in den Apparat einsetzt. Nach der scharfen Einstellung mit dem Mittelobjektiv bringt man durch die Koordinatenschrauben der äußeren Objektive die drei Teilbilder zur Deckung. Bleiben farbige Säume, so wird durch geringes Verschrauben der äußeren Objektive in ihren Fassungen oder durch Änderung ihrer Brennweite beim Herausschrauben der Hinterlinse für genau gleiche Bildgröße gesorgt. Die Stellung des Objektivteils gegen den Dreilinsenteil ist auf der Gleitschiene der optischen Bank durch Marken bezeichnet und daher nach einmaliger Einstellung sofort wieder aufzufinden.

Infolge der genauen Übereinstimmung der Teilbilder zeigen die Farbenaufnahmen außerordentliche Klarheit und starke pseudostereoskopische Wirkung. Neben der Auswahl der Filter ist es besonders der gleichen und gleichbleibenden Helligkeit der drei Teilbündel zu verdanken, daß erstens die unangenehmen Schwankungen zwischen Grün und Rot, wie sie bei Anwendung dreier Lampen kaum zu vermeiden sind, gar nicht vorkommen können und zweitens, daß ein außerordentlich reines Weiß zu erhalten ist, ohne den bei andern Apparaten und Chromoskopen so häufigen starken Stich in Rosa.[1]) Mit Hilfe geeigneter Farbenproben, matten gefärbten Papieren und buntem Seidenzeug, die in natura und im Bilde gezeigt werden, pflege ich die Richtigkeit der Farbenwiedergabe zu belegen.

Endlich ist hervorzuheben, daß der beschriebene Apparat für sehr bedeutende, praktisch beliebige Größen der projizierten Bilder

1) Es sei erwähnt, daß die Anwendung sogenannter weißer, mit Magnesiumsalzen getränkter Flammenbogenkohlen mit exzentrischem Docht des flackernden Bogens wegen sich nicht bewährte.



verwendbar wird, wenn man die Bogenlampe und den ihr zunächst stehenden Zweilinsenteil durch einen 50-Amp.-Scheinwerfer mit Parabolspiegel ersetzt, wie er zum Beispiel in Zeiss' Epidiaskop zur Anwendung kommt.

Hannover, Nov. 1904, Physik. Inst. d. techn. Hochschule.

(Eingegangen am 29. November 1904.)

Aus der Praxis der Dreifarbenphotographie.

Von J. Precht und E. Stenger.

Die naturwahre Wiedergabe der Farben durch Dreifarbenphotographie hängt außer von der Farbenempfindlichkeit der Platten in erster Linie von der richtigen Wahl des Belichtungsverhältnisses der Teilbilder hinter den Filtern ab. Die übliche Methode der Bestimmung desselben gründet sich auf die Überlegung, daß Weiß in den drei Teilbildern gleich stark gedeckt sein muß. Man verfährt demnach so, daß man bei Tageslicht eine rein weiße Fläche durch die drei Filter hindurch aufnimmt und das Belichtungsverhältnis so lange ändert, bis die gleiche Deckung erreicht ist.

Die erste Voraussetzung dieser Methode ist eine rein weiße Fläche. Sie wird am besten erfüllt durch Verwendung von photographischem Rohpapier, das nach H. W. Vogel[1]) nächst Schnee die weißeste Fläche darstellt. Ergab sich für dieses unter bestimmten Bedingungen ein Filterverhältnis 1 : 3 : 9 für Blau : Grün : Orange, so fand sich unter gleichen Bedingungen für einen ganz schwach gelblichen Karton das Verhältnis $1:2:4^1/_2$.

Unerfüllbar ist dagegen die zweite Voraussetzung der gleichmäßigen Zusammensetzung des Tageslichts. Wenn auch die quantitativen Beziehungen hier kaum erforscht sind, so weiß man doch, daß die relative Lichtstärke der Filterbezirke sich mit Tages- und Jahreszeit ändert, ganz abgesehen von den unzweifelhaften Schwankungen, welche durch meteorologische Verhältnisse bedingt sind. Für eine praktisch sichere Ausübung der Dreifarbenphotographie muß man natürlich eine Kenntnis dieser Verhältnisse anstreben. Es entsteht aber die Frage, ob man nicht für gewisse Zwecke, wie

1) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. 4. Aufl. 2. S. 50.

zum Beispiel für eine praktisch verwertbare Methode der Vergleichung von Platten und Farbenfiltern, das Tageslicht durch eine Zwischenlichtquelle ersetzen kann, die von diesen Mängeln frei ist.

Wir haben uns mit der Verwertbarkeit von elektrischem Bogenlicht für solche und ähnliche Zwecke beschäftigt und können sagen, daß wir mit einer Lampe für *ganz indirekte* Beleuchtung die besten Erfahrungen gemacht haben, worüber hier kurz berichtet sei.

Unsere Lampe ist eine Gleichstrom-Differential-Bogenlampe von Körting & Mathiesen, A.-G., für eine Stromstärke von 15 Amp., mit unterer positiver Kohle. Der Bogen ist so abgeschirmt, daß die Probetafel, deren wesentliches Objekt eine Fläche photographischen Rohpapiers darstellt, nur reflektiertes Licht von einem ober halb der Lampe befindlichen, weiß angestrichenen schalenförmigen Reflektor von 100 cm Durchmesser empfängt. Das von der Lampe gelieferte Licht ist in seiner Zusammensetzung dem Tageslicht so ähnlich, daß *die mit demselben ermittelten Filterverhältnisse ganz unmittelbar auf normale Tageslichtaufnahmen übertragen werden können.* Wir haben uns außerdem davon überzeugt, daß ein Unterschied in der Farbenwiedergabe bei Aufnahmen mit elektrischem Licht und Vergleichsaufnahmen bei einer etwa als normal zu betrachtenden Tagesbeleuchtung nicht nachweisbar war. Wichtiger noch als dieser Umstand, der immerhin von praktischer Bedeutung ist, wenn man auch nie die gelegentliche Bestimmung bei Tageslicht wird umgehen können, ist die *Konstanz der Zusammensetzung* des Lichtes, wenn man Messungen zu verschiedenen Zeiten vergleicht. Die größten dabei beobachteten Unterschiede betragen für Blau 6 $^0/_0$, während bei Grün und Orange die Differenzen unterhalb dieser Fehlergrenze liegen. Dabei ist zu bemerken, daß die Abweichung des Blauwertes im wesentlichen einen Expositionsfehler kennzeichnet. Denn bei allen unsern Messungen, die sich auf Filter- und Plattenvergleiche beziehen, und von denen unten einige Ergebnisse mitgeteilt werden, betrug die Blaubelichtung stets 3 Sekunden. Dieser Wert ist aber bei Belichtung mittels Verschluß nach den Schlägen eines halbe Sekunden angebenden Metronoms kaum sicherer als auf $^1/_5$ Sekunde zu verbürgen. Als Beleg für die gleiche Zusammensetzung des Lichts erwähnen wir, daß für ein bestimmtes Filterverhältnis aus zwei Versuchsplatten am 22. 10. 04 gefunden wurde 1 : 2,68 : 5,75 (Blau : Grün : Orange), während dasselbe Filterverhältnis am 4. 11. 04 als 1 : 2,67 : 5,69) ergab, wieder aus zwei Versuchsplatten. Daß während einer längeren Brenndauer gleichfalls größere Änderungen

nicht vorkommen, ergibt sich danach von selbst, ist aber durch besondere Versuche geprüft. Natürlich muß einige Zeit nach dem Einschalten gewartet werden, bis die Lampe einen konstanten Zustand erreicht hat. Auch ist anzuführen, daß die Lampe ausschließlich mit einer großen Akkumulatorenbatterie von 65 Volt Spannung betrieben wurde.

Die normale Stromstärke von 15 Amp. ändert sich beim Zusammenregulieren der Kohlen. Vermeidet man den Augenblick der Regulierung, so beträgt die Schwankung während des allmählichen Längerwerdens des Bogens etwa $^1/_2$ Amp., die gleichzeitige Änderung der Spannung rund 3 Volt. Da bei abnehmendem Strom die Spannung wächst, so bleibt der Energieverbrauch und damit die Lichtausbeute nahezu ungeändert. Man hat nur Sorge zu tragen, daß die Exposition ganz in eine Regulierperiode fällt und nicht durch das Regulieren selbst etwa gestört wird.

Unter den geschilderten Vorsichtsmaßregeln stellt die Lampe eine Vergleichslichtquelle von sehr großer Zuverlässigkeit dar, die eine für praktische Zwecke mehr als ausreichende Genauigkeit mit sehr bequemer Arbeitsweise verbindet. Wir haben sie in erster Linie dazu benutzt, für eine Reihe von Filtern und farbenempfindlichen Platten die für die Praxis wichtigsten Größen, das Belichtungsverhältnis als Maß der relativen Farbenempfindlichkeit und die relative Blauempfindlichkeit der Platten gegeneinander, zu bestimmen. Die folgende Tabelle enthält für eine Reihe von Platten und Filtern die Belichtungsverhältnisse.

	Perchromo Perutz	Pericol Bayer Badeplatte	Homocol Bayer Badeplatte	Homocol Emuls.pl.	Pinachrom Höchst Badeplatte	Pinachrom Höchst Emuls.pl.	Kranseder Kranz 3 Emuls.pl.
Vidilfilmfilter n. Miethe	1 : 1 : 4	1 : 3 : 10	1 : $^3/_4$: 2$^1/_4$	1 : 1$^3/_4$: 7$^1/_4$	1 : 1$^1/_4$: 2	1 : 1$^1/_4$: 3	1 : 2$^1/_2$: 15
Gelatoidfilter n. Miethe	1 : 1$^1/_2$: 7	—	—	—	—	—	—
Subtraktive Filter Höchster Farbw.	1 : 3$^1/_2$: 7	1 : 6 : 8$^1/_2$	1 : 3 : 5	1 : 6 : 12$^1/_2$	1 : 3 : 4	1 : 5 : 5	1 : 12 : 28
Additive Filter Höchster Farbw.	1 : 8 : 23	1 : 13 : 13	1 : 6 : 8	1 : 13 : 26	1 : 3 : 4	1 : 7$^1/_2$: 8	—

Die Tabelle ist natürlich mit einer gewissen Vorsicht zu interpretieren, besonders was die strengeren Filter betrifft; denn man kann sagen, daß einige der Platten ein günstigeres Verhältnis ergeben würden, wenn man das Empfindlichkeitsmaximum des Farb-

stoffs mit dem vom Filter durchgelassenen Spektralbezirk möglichst genau zusammenfallen läßt, was man bekanntlich das Abstimmen der Filter nennt. Übrigens kommt dieser Umstand höchstens für die unterste Reihe der Tabelle in Frage.

Zur ferneren Charakterisierung der Platten ist ihre relative Blauempfindlichkeit hinter dem gleichen Blaufilter durch Vergleichsaufnahmen derselben Probetafel beim Lichte der Bogenlampe festgestellt. Die Empfindlichkeit ist aus der photometrischen Messung der Schwärzung abgeleitet. Setzt man die Empfindlichkeit der Perchromoplatte = 100, so findet sich:

Homocol-Badeplatte	90,0,
Homocol-Emulsionsplatte	60,9,
Pinachrom-Emulsionsplatte	48,4,
Pinachrom-Badeplatte	42,3,
Kranz 3, Emulsionsplatte	36,9.

Dabei ist zu bemerken, daß die angeführten Blaufilter sehr nahe gleich sind und eine drei- bis vierfache Normalbelichtung für das Blaubild erfordern.

Die weitere Frage, wie sich die Zusammensetzung des Lichts der Bogenlampe mit dem absoluten Wert ihrer Helligkeit ändert, behandeln wir in einer besonderen Mitteilung.

Hannover, Nov. 1904, Physik. Inst. d. techn. Hochschule.

(Eingegangen am 28. November 1904.)

Löslichkeit des latenten, primär fixierten Bildes in Salpetersäure.

Von J. Precht.

Bei früherer Gelegenheit habe ich angegeben,[1]) daß ein auf Bromsilberkollodium erzeugter Lichteindruck nach dem Fixieren der unentwickelten Platte und längerem Baden in konzentrierter Salpetersäure noch nicht zerstört wird, sondern daß ein schwer löslicher Rückstand in der Schicht verbleibt, der mit Metolsilberlösung zu einem vollständigen Bilde physikalisch entwickelt werden kann.

Dieses Ergebnis wird von Lüppo-Cramer[2]) bestritten. Er

1) Arch. f. wiss. Phot. **II.** S. 8. 1900.

2) Phot. Corr. 1901. S. 357. — Eders Jahrbuch **16.** S. 50. 1902.



behauptet, das latente Bild werde nach dem Fixieren durch Salpetersäure, Farmerschen Abschwächer und Cyankalium zerstört.

Obgleich nun meine damalige Angabe durch mehrere noch in meinem Besitz befindliche Platten belegt ist und obgleich inzwischen dieser Versuch durch E. Englisch[1]) eine Bestätigung und Erweiterung erfahren hat, sind unter dem dankenswerten Beistand des Herrn cand. chem. Kiessling eine Reihe von Wiederholungen unter noch größeren Vorsichtsmaßregeln als früher vorgenommen, über deren Ausgang hier kurz berichtet sei.

Als Material diente wie früher Bromsilberkollodiumemulsion von Dr. E. Albert, München, die in trockenem Zustande bezogen wurde (Eos-Pulver). Die gelöste Emulsion konnte ohne Änderung des Resultats in gefärbtem wie in ungefärbtem Zustande zur Anwendung kommen. Beispiel: Mit ungefärbter Emulsion gegossene Platte wurde in der Kamera *normal* belichtet, in chlorfreiem destilliertem Wasser gewaschen, darauf 5 Minuten in 10 $^0/_0$iger Thiosulfatlösung fixiert, 10 Minuten in destilliertem Wasser gewaschen, dann 7 Minuten in reiner, chlorfreier konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,393 gebadet, die Säure nach und nach durch destilliertes Wasser ersetzt, darauf noch 10 Minuten bis zur völligen Entfernung der Säure mit destilliertem Wasser gewaschen und endlich mit Metol- oder Pyrogallol-Silberverstärker übergossen. Das Bild tritt in sehr kurzer Zeit (1—5 Minuten) deutlich hervor.

Die Zeit des Waschens, Fixierens und des Badens in der Säure kann mannigfach geändert werden ohne Änderung des Resultats. Auch etwas schwächere Säure (1,389) ändert am Ergebnis nichts, ebenso blieb beim Färben der Emulsion mit Farbstoff A (Albert) der Erfolg der gleiche. Nur sei hervorgehoben, daß mit einer seit längerer Zeit aufbewahrten, in flüssigem Zustande bezogenen Emulsion nicht immer ganz klare Ergebnisse zu erhalten waren. Die Resultate sind indessen ganz unbezweifelbar, wenn in der oben angegebenen Weise mit frischer Emulsion verfahren wird.

Ich muß also meine frühere Angabe in vollem Umfange aufrecht erhalten. Die Frage nach der Natur der unlöslichen Substanz berühre ich hier nicht. Ich habe in meiner früheren Mitteilung die Bildung von Schwefelsilber für wahrscheinlich gehalten und dieser Ansicht schloß sich Abegg[2]) an, während andere sie mit großer

1) Nach brieflicher Mitteilung. — Ich verweise auf die bevorstehende Publikation von E. Englisch in dieser Zeitschrift.

2) Arch. f. wiss. Phot. **2**. 1900. S. 236.

Leidenschaftlichkeit bekämpften. Nach den Versuchen von Englisch, der mit Ammoniak als Fixiermittel ähnliche Ergebnisse erhielt, ist diese Annahme für meine Versuche, obgleich nicht widerlegt, nicht mehr die einzige mögliche. Jedenfalls ist eine andere, für den in Salpetersäure sehr schwer löslichen Rückstand gemachte Annahme, daß er aus metallischem Silber bestehen könnte, die unwahrscheinlichste von allen möglichen.[1]) Ihre einzige Stütze besteht darin, daß die Rückstände nach Bromierung zunächst unentwickelbar, bei Belichtung aber entwickelbar werden.

(Eingegangen am 28. November 1904.)

Über den Albertversuch und die sog. Photobromidreaktion.

Von Eugen Englisch.

Bei Wiederholungen des Albertversuchs, bei dem eine Kollodemulsionsplatte belichtet und in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39 gebadet wird, richtete ich mein Augenmerk besonders darauf, ob etwa durch die Säure eine direkt sichtbare Veränderung hervorgebracht werde. Ich konnte aber keine bemerken und kann als sicher aussprechen, daß ein Substanzverlust bei dieser Behandlung nicht eintritt, obwohl nicht nur das latente Bild zerstört wird, sondern bei Wiederbelichtung der Schicht die vorher reichlich belichteten Teile heller erscheinen, als die wenig belichteten, ein Verhalten, das ich immer als Beweis für merkliche Mengenveränderung des Bromsilbers angeführt habe. Bei meinen Versuchen, bei denen ich stets Salpetersäure von Merk, purissimum, spez. Gew. 1,40, ver-

1) Lüppo-Cramer, l. c.

Anmerkung. Um den Grad von Klarheit zu kennzeichnen, der über diese Frage herrscht, kann ich mir nicht versagen, Eders Handbuch, 5. Aufl., Halle 1903, S. 817, anzuführen. Dort heißt es; „Lüppo-Cramer stellte zuerst fest, daß bei *relativ kurzer* Belichtung der Bromsilberplatte tatsächlich Brom abgespalten wird, indem er den nach dem Fixieren verbleibenden Keim durch alle silberlösenden Agenzien (also auch durch Salpetersäure. P.) zerstören konnte.“ Einige Zeilen weiter schließt derselbe Autor aus anderen Versuchen, „daß die *normale* Entwicklungsfähigkeit der Halogenabspaltung vorausgeht.“ Wieder drei Zeilen weiter: „Lüppo-Cramer konnte das normale latente Bild zerstören (durch Salpetersäure etc.), ohne daß der nach primärer Fixierung in den stärker belichteten Bildpartien bereits gebildete Keim verloren ging.“

wendet habe, die mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab, also merkliche Mengen von Chlor nicht enthielt, zeigte sich nun, daß der Albertversuch der Positivherstellung durch Baden der belichteten Platte in HNO_3 doch sehr von der Nachbelichtung abhängt. Wird diese richtig getroffen, so kann, wie schon Herr Albert selbst gezeigt hat, die Nachbelichtung ebensoviel an Dichtigkeit beim nachfolgenden Entwickeln hinzukommen, als durch die Vorbelichtung und das Säurebad weggenommen worden war, so daß diese beiden entgegengesetzten Wirkungen sich aufheben. Wird jedoch die Nachbelichtung reichlich gewählt, so kann das ganze Bild unter gleichmäßiger Schwärzung verschwinden. Wann das geschieht, hängt von der Dauer der Säurewirkung und von ihrer Konzentration ab; hat man die Platte, was ganz wesentlich ist, nach dem Säurebad gut gewaschen, so ist sie sehr empfindlich geworden. Das ist ein ganz unerwarteter Widerspruch und seine Lösung scheint mir in der zerstörenden Wirkung der Säure auf das Kollod zu liegen. Ganz auffällig ist der Mangel an Gradation, die sowohl vorbelichtete als frische Emulsionsschichten nach dem Säurebad zeigen, ein Mangel, der durch verdünnte Entwickler etwas verbessert werden kann. Ich bemerke, daß bei allen diesen Versuchen das Säurebad bis zu 20 Minuten Dauer ausgedehnt wurde, eine längere Dauer war unmöglich. Das Kollod wurde nicht nach Albertscher Vorschrift auf Glasplatten mit Gelatineunterguß gegossen, sondern auf mit Salpetersäure und Ätzkali gereinigte Platten, die kurz vor dem Guß mit abs. Alkohol abgerieben wurden. Um festeres Haften des Kollods zu erreichen, wurden die Plattenränder durch Pinselauftrag verstärkt.

Eine auffällige Beobachtung ist die, daß Kollodemulsionen mittels Ammoniak „entwickelt" werden können, wann man das Sichtbarmachen des latenten Bildes als Entwicklung bezeichnen will. Ammoniak 0,910 löst nämlich die belichteten Teile langsamer, als die unbelichteten, und es bleibt ein deutliches Bild in Bromsilber stehen. Da man gegenwärtig die wohlbegründetsten Dinge häufig nicht wiederfindet, bemerke ich für diese Experimentatoren, daß allerdings einige Vorsicht am Platze ist. Die Sache geht sehr schnell und man muß, wenn das Bild heraus ist, sofort abspülen; mit verdünnteren Lösungen geht es allerdings langsamer, aber das Bild wird undeutlicher. Die konzentrierteste Lösung arbeitet am besten. Wendet man nun die Ammoniakentwicklung auf die säuregebadete Platte an, so zeigt sich hier selbst beim längst dauernden

Bad der Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Stellen deutlich. Ich habe jedoch bemerkt, daß eine Umkehrung der Lösungsgeschwindigkeit eintreten kann; wurde das Ammoniak in der Mitte der Platte aufgegossen, so wurde dort normalerweise das unbelichtete Bromsilber schneller gelöst; am Rande der Platte aber wurde das belichtete schneller entfernt. Ob das seinen Grund in der Säureeinwirkung oder in der verschiedenen Konzentration des Ammoniaks hat, kann ich nicht entscheiden, weil eine schwere, durch diese Versuche verursachte Krankheit die Wiederaufnahme meinerseits ausschließt. Hoffentlich werden diese Dinge bald eine *sachgemäße* Weiterbearbeitung finden. Wärmestrahlen suchte ich bei der Belichtung durch Eisenchloridfilter auszuschließen; die Emulsion war frei von Farbstoff und überschüssigem Silbernitrat. Belichtung ist etwas reichlich zu wählen, weil dadurch das Bild deutlicher hervortritt; sie war stets sehr weit von Solarisation entfernt.

Was nun die physikalische Entwicklung primär fixierter belichteter Schichten angeht, so ist von Precht angegeben worden, es entstehe ein in HNO_3 schwer löslicher Stoff, den Schaum für eine organische Silberverbindung hielt. Die Schwerlöslichkeit in HNO_3 wurde natürlich nicht wiedergefunden; der Befund von Precht soll „*widerlegt*" sein und durch den Nachweis, daß nach der Chlorierung der Rückstände das Bild unentwickelbar, aber nach Belichtung und Entwicklung wieder entwickelbar wurde, soll der Nachweis erbracht sein, daß der Rückstand metallisches Silber sei. So lesen wir in Eders „Bromsilbergelatine", Handb. d. Phot. III., 5. Aufl., wo alle andern Anschauungen der einen geopfert werden. Der Rückstand ist allerdings in den Lösungsmitteln für die entwickelte Bromsilberschicht löslich; der Chlorierungsversuch stammt übrigens von Sterry, wie wir doch erwähnen wollen. Aber wenn man Precht angegriffen hat wegen seiner Annahme, der Rückstand sei Silbersulfid, und andere Meinungen gleichfalls verworfen werden, so sollte man in der Anerkennung aller Versuche gleich vorsichtig sein. Der Rückstand dürfte freilich kaum Sulfid sein, da sich mit Ammoniak fixierte Platten wie die mit Thiosulfat fixierten verhalten; aber die angegebenen Reaktionen bringen keine Entscheidung. Dazu kommt, daß ein einfacher Versuch zeigt, daß die Angabe der Löslichkeit in HNO_3 teilweise falsch ist; mit reinster Säure ist nach 10 Minuten langem Bad ein Bild noch glatt entwickelbar, wird länger gebadet, so kann allerdings zunächst kein Bild mehr entwickelt werden; das gelingt aber, wenn man die gebadete Platte

kräftigem Tageslicht aussetzt und wenn das Säurebad etwa 15 Minuten gedauert hat, ist zur Hervorrufung nicht nur die Belichtung, sondern entweder alkalische Entwicklung oder Belichtung und alkalische Entwicklung nötig, um bei der darauf folgenden phys. Entwicklung in höchstens 10 Minuten ein Bild entstehen zu lassen. Die vorhergehende Säureeinwirkung schwächt zwar von der 5. Minute an den Rückstand insofern, als das Bild länger zum Entstehen braucht; es scheint aber im Säurebad kein Silbernitrat gebildet zu werden, denn aus dem silberhaltigen Entwickler kann Silber abgeschieden werden, das sich auf der Oberfläche der Schicht absetzt, während in der Schicht, wo die Rückstandskeime liegen, keine Abscheidung erfolgt. Ich möchte jedoch diesen Unterscheidungen, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz wohl verstehen lassen, keine Bedeutung beimessen, muß aber betonen, daß wir über die wahre Art des Rückstandes durch diese Versuche keinen Anhalt gewinnen; ich glaube, man muß mit Schaum der Meinung sein, daß man es mit organischen Produkten zu tun hat. Wie wenig Verlaß hier auf Schlüsse ist, zeigt meine Erfahrung, daß alte Negative, die 24 Stunden in Laugensteinlösung 1 : 10 und ebenso lange in verdünnter Salpetersäure 1 : 10 gestanden hatten und auf denen nicht eine Spur eines Bildes sichtbar war, plötzlich beim Versilbern deutliche Spuren ehemaliger Bilder aufwiesen. Ich kann übrigens verraten, wie man leicht die Löslichkeit der Rückstände erweisen kann: man braucht gar nicht unsere starke reine Säure 1,40, sondern man braucht nur eine chlorhaltige gewöhnliche Handelssäure zu nehmen, um sehr schnell das Bild nicht mehr entstehen zu lassen. Dann hat man wieder einmal etwas „widerlegt“.

Es ist aber entgegen jeder wissenschaftlichen Betrachtungsweise die Behauptung aufgestellt worden, daß eine chemische Veränderung des Bromsilbers erst eintrete, wenn eine Belichtung bei Gelatine die normale um das 10fache, bei Kollod um das 6fache übersteige; denn erst dann sei das Bild fixiert physikalisch entwickelbar. Erstens ist die theoretische Grundlage dieser Annahme einer derartigen Diskontinuität ungeheuerlich, und ich weise es vorhinweg ab, daß man sich etwa darauf bezieht, ich selbst habe eine stärkere Bromabspaltung erst im Beginn der Solarisation angenommen, wo es sich bei meiner Annahme doch um quantitative Verhältnisse zweier nebeneinander hergehender Veränderungen handelte. Nehmen wir also an, es sei hier dasselbe gemeint; aber dann ist die Behauptung von der 10fachen nötigen

Exposition noch immer falsch, wie man sich hätte überzeugen können, wenn man nur die Literatur über die physikalische Entwicklung nachgelesen hätte; da hätte man denn gefunden, daß Neuhauss normal und unterbelichtete Platten entwickelt hat, allerdings in mehr als 12 Stunden; dazu hat wohl die Geduld gefehlt. Aber das berechtigt keineswegs, beweislos das ungereimteste Zeug in die Welt zu setzen und die einfache Deutung, daß es sich hier um gar nichts anderes handeln kann, als um Geschwindigkeitsvorgänge zu verwerfen, um eine Theorie mit falschen Versuchen zu vertreten gegen eine andere, die bessere Argumente hat.

(Eingegangen am 27. Oktober 1904.)

Notiz über die spektrale Veränderlichkeit der Gradation von Bromsilbergelatineplatten.

Von Ejnar Hertzsprung.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die beiden Arbeiten von Abney: Effect of Thickness of the Film on the Image, and on the Sensitiveness of the Plate[1]) und: On the Variation in Gradation of a Developed Photographic Image when impressed by Monochromatic Light of Different Wave-lengths[2]) regen dazu an, einen theoretischen Zusammenhang zwischen den darin gegebenen Messungsresultaten zu suchen.

Wir wollen zu diesem Zwecke für eine unendlich dünne Schicht möglichst einfach voraussetzen, daß:

$$d B_f = - C I a B_f d t,$$

wo B_f die Zahl der frischen Bromsilberkörner pro Volumeinheit ist, I die Energieintensität des Lichts, a die Absorptionskonstante[3])

1) Journal of the Camera Club. Vol. **13.** S. 173. 1899; Eders Jahrb. 1900. S. 302. Daselbst der Wert der Skalenteile in Wellenlängen undeutlich. Es liegt etwa D bei $-1{\cdot}5$, Li ($\cdot 46\,\mu$) bei $10{\cdot}2$ und H bei 22 Skt.

2) Proc. of the Roy. Soc. of London. Vol. **68.** S. 300. 1901.

3) D. h. der reziproke Wert derjenigen Weglänge in Zentimeter, welche das Licht im Körper zurücklegen muß, damit es auf $^1/_{10}$ seines Anfangswertes geschwächt wird.



und t die Einwirkungszeit. (Es werden also die Solarisationserscheinungen außer acht gelassen.)

Nach Integration bekommt man:

$$\frac{B_f}{B} = e^{-CIat},$$

indem B die Gesamtzahl der Bromsilberkörner pro Volumeinheit bedeutet.

Ist die Anfangslichtintensität I_0, wird sie in der Tiefe d gleich $I_0\,10^{-ad}$ sein, und in dieser Tiefe wird somit:

$$\frac{B_f}{B} = e^{-CatI_0 10^{-ad}},$$

oder:

$$\frac{B_f}{B} = e^{-10^{-a(d-k)}},$$

wenn:

$$CatI_0 = 10^{ak}$$

gesetzt wird.

Eine Tabelle über $y = e^{-10^{-x}}$ wird also Werte von $\frac{B_f}{B}$ für alle Lichtarten geben, wenn die Tiefe in $\frac{1}{a}$-Einheiten gemessen wird.

Tabelle I.

ad	$1 - e^{-10^{-ad}}$								
−·9	1·000	·1	·548	1·1	·076	2·1	·008	3·1	·001
−·8	·998	·2	·468	1·2	·061	2·2	·006	3·2	·001
−·7	·993	·3	·394	1·3	·049	2·3	·005	3·3	·000
−·6	·981	·4	·328	1·4	·039	2·4	·004		
−·5	·958	·5	·271	1·5	·031	2·5	·003		
−·4	·919	·6	·222	1·6	·025	2·6	·003		
−·3	·864	·7	·181	1·7	·020	2·7	·002		
−·2	·795	·8	·147	1·8	·016	2·8	·002		
−·1	·716	·9	·118	1·9	·013	2·9	·001		
·	·632	1·	·095	2·	·010	3·	·001		

Mittels dieser Tabelle lassen sich nun leicht, wie unten angegeben, die relativen Gradationskoeffizienten für verschiedene Werte von a bei gegebener Schichtdicke d finden.

Da ich nicht sicher bin, die in Abneys erster Arbeit gegebene Kurve der Absorptionskonstanten richtig verstanden zu haben, und da keine Zahlenwerte für diese Größe angeführt sind, mußte ich, so gut es ging, selbst aus den gegebenen Messungen die Werte von ad für die benützte Schicht ableiten. Bei der Berechnung wurde die mit der Wellenlänge veränderliche Härte der Gradationsskalen berücksichtigt.

Tabelle II.

λ in μ	$a\,d$	log relat. Grad.koeff.
·41	1·32	—·14
·45	1·18	—·12
·46	1·12	—·12
·48	·91	—·07
·50	·51	—·03
·53	·30	—·01
·54	·25	—·01
·56	·18	—·01

Für die so gefundenen Werte von $a\,d$ sind die relativen Gradationskoeffizienten auf folgende Weise bestimmt worden. Es wurde aus Tabelle I der Mittelwert von $e^{-10^{-a d}}$ in einem Intervall gleich dem betrachteten Werte von $a\,d$ ermittelt und dann bei konstanter Verschiebung dieses Intervalls der Maximalwert der Veränderung des erwähnten Mittelwertes gefunden. Diese maximale Veränderung wird als ein Maß für den relativen Gradationskoeffizienten betrachtet.

Als Beispiel dieser Berechnungsweise mag folgendes angeführt sein:

Es sei $a\,d = \cdot 6$.

Man findet nun aus Tabelle I:

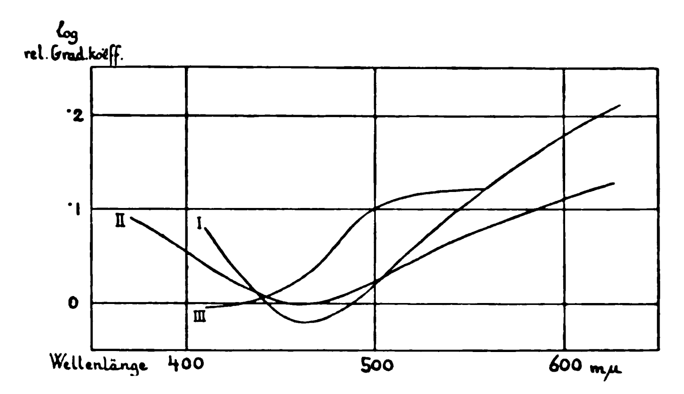
für das Intervall	den durchschnittlichen Wert von $1 - e^{-10^{-a d}}$	Diff.	und für $a\,d$	$1 - e^{-10^{-a d}}$	Diff.
—·5 bis ·1	·781		—·2	·795	
		·072			·079
—·4 „ ·2	·709		—·1	·716	
		·078			·084
—·3 „ ·3	·631		·	·632	
		·078			·084
—·2 „ ·4	·553		·1	·548	
		·076			·080
—·1 „ ·5	·477		·2	·468	

Der relative Gradationskoeffizient für $a\,d = \cdot 6$ und $a\,d = 0$ beträgt demnach $\frac{\cdot 078}{\cdot 084} = \cdot 93$.

Die Logarithmen der so (mit Hilfe graphischer Interpolation) ermittelten Werte sind in Tabelle II angegeben[1]) und in Kurve III der Figur aufgetragen, wobei zu bemerken ist, daß diese Kurve willkürlich den Ordinaten nach parallel verschoben werden kann. Zum Vergleich sind die Logarithmen der von Abney gefundenen

1) Der maximale Grenzwert des so berechneten Gradationskoeffizienten (für $a = 0$) wurde dabei gleich 1 gesetzt.

relativen Gradationskoeffizienten mit in der Figur dargestellt: Kurve I für Intensitäts-, II für Zeitskalen.



Es scheint hiernach möglich, daß das eben Entwickelte einen der wesentlichen Umstände anzeigt, welche auf das im Titel erwähnte Verhältnis Einfluß haben.

Abney sagt in seiner zweiten Abhandlung: „What scientific explanation there is of this difference in true gradation factor is hard to say" und gibt nur die Möglichkeit einer molekularen Schwingungshypothese an.

(Eingegangen am 3. Dezember 1904.)

Über die entwickelnden Eigenschaften des reinen Natriumhydrosulfits und einiger organischen Hydrosulfite.

Von A. und L. Lumière und Seyewetz.

Die alkalischen Hydrosulfite. Die entwickelnden Eigenschaften der hydroschwefligen Säure und der alkalischen Hydrosulfite sind 1887 zuerst angegeben worden.[1]) Um das latente Bild mit diesen Substanzen zu entwickeln, mußte man sie wegen ihrer großen Unbeständigkeit im Augenblicke der Entwicklung in der Entwicklungsschale erzeugen, denn sie verlieren sehr rasch ihre entwickelnden Eigenschaften.

1) A. u. L. Lumière, Bulletin de la Société française de photographie. 1887.



Die hydroschweflige Säure wurde zuerst erhalten durch Zusatz von Zinkpulver zu wässriger schwefliger Säure. Die Flüssigkeit enthielt außer hydroschwefliger Säure noch Zinkhydrosulfit. Die erhaltenen Bilder waren wenig kräftig und sehr verschleiert.

Das Natriumhydrosulfit, das durch Zusatz von Zinkpulver zu Natriumsulfit erhalten wurde, gibt noch minderwertigere Resultate als die hydroschweflige Säure im Augenblick der Entstehung.[1])

Da seit der ersten Mitteilung über die entwickelnden Eigenschaften der hydroschwefligen Säure keine praktische Verbesserung in der Haltbarmachung und Reinigung dieser Säure oder ihrer Salze gemacht worden ist, so konnten auch die Resultate der Entwicklung mit diesen Körpern keine besseren werden.

Ganz vor kurzem hat die Badische Anilin- und Sodafabrik ein reines, wasserfreies Natriumhydrosulfit erhalten durch Einwirkung des Anhydrids der schwefligen Säure auf Natrium in ätherischer Suspension.[2])

Das so erhaltene Produkt hat das Aussehen eines weißen Pulvers, es ist unveränderlich an trockner Luft und sehr leicht löslich in Wasser. Seine wässrigen Lösungen zersetzen sich nur sehr langsam.

Wir haben die entwickelnden Eigenschaften dieser Substanz studiert und festgestellt, daß sie sehr verschieden sind von denen des unreinen Produktes, das früher versucht wurde.

Die wässrige Lösung des Natriumhydrosulfits verhält sich wie ein energischer Entwickler: das erhaltene Bild ist sehr kräftig, aber nach einigen Augenblicken bildet sich ein Schleier, der mit der Dauer der Entwicklung zunimmt.

Wenn man dem Entwickler eine genügende Menge 10 %iger Bromkaliumlösung zusetzt, kann man den Schleier vollständig vermeiden, sofern man die Lösung des Hydrosulfits passend verdünnt und durch Natriumbisulfit genügend ansäuert. Die Verhältnisse, die uns die besten Resultate zu geben scheinen, sind folgende:

Wasser	1000 ccm,
Natriumhydrosulfit	20 gr,
Bromkaliumlösung, 10 %ig . . .	70 ccm,
Bisulfitlösung des Handels . . .	100 ccm.

Mit diesem Entwickler kann man in etwa drei Minuten ein Bild

1) A. u. L. Lumière, Bulletin de la Société française de photographie. 1887.

2) Französisches Patent Nr. 336942.

mit normaler Exposition entwickeln. Ein Überschuß von Bisulfit verzögert die Entwicklung nicht wesentlich.

Wenn man durch Zufügen einer Säure zu der Lösung die hydroschweflige Säure in Freiheit setzt, so färbt sich die Lösung braun und ihre entwickelnden Eigenschaften werden erheblich geschwächt, das erhaltene Bild ist weniger intensiv und viel mehr verschleiert als mit Natriumhydrosulfit.

Trotz seiner entwickelnden Kraft kann Natriumhydrosulfit in der Praxis nicht verwendet werden wegen des sehr stechenden Geruchs, den seine Lösungen aushauchen.

Organische Hydrosulfite. Das Studium der Eigenschaften des Natriumhydrosulfits legte uns den Versuch nahe, Hydrosulfite mit organischen Basen herzustellen, die selbst mit entwickelnden Eigenschaften begabt sind, derart, daß salzartige Verbindungen erhalten werden sollten, deren mineralische Säure und organische Basis beide Entwicklersubstanzen sind. Man kannte bis jetzt unter den analogen Körpern nur solche, die durch die Vereinigung zweier organischer Verbindungen gebildet waren, deren eine die Rolle der Säure und die andere die Rolle der Basis spielten. Zu diesen gehören das *Metochinon* und das *Hydramin.*

Wir haben verschiedene Hydrosulfite erhalten, soweit sich das aus dem Studium der Eigenschaften dieser Körper schließen läßt, da ihre Unbeständigkeit jede Analyse unsicher macht.

1. *Das Hydrosulfit des Diamidophenols.* Wenn man äquimolekulare, selbst verdünnte wässrige Lösungen des salzsauren Diamidophenols und Natriumhydrosulfits mischt, so erhält man nach wenigen Augenblicken einen kristallinischen Niederschlag in Form von farblosen Blättchen. Sind die Lösungen konzentriert genug, so gesteht die Mischung der Flüssigkeiten nach Verlauf einiger Zeit zu einer kristallinischen Masse. Konzentrierte Lösungen von Natriumsulfit, Natriumbisulfit oder Natriumthiosulfat geben keinen entsprechenden Niederschlag mit den Lösungen des salzsauren Diamidophenols. Das Studium der Verbindung, die durch Waschen mit Wasser, dann Alkohol, gereinigt war, bestätigt die Hypothese über ihre Zusammensetzung. Diese Verbindung besitzt in der Tat alle Eigenschaften des Diamidophenols und die eines Hydrosulfits. Wenn man versucht, die kristallinische Masse, die sich aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen hat, auf einem porösen Stein zu trocknen, so erhitzt sie sich sofort unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure, während die Verbindung gleichzeitig verkohlt.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in dieser Substanz, nachdem die hydroschweflige Säure durch Bromwasser oxydiert war, gibt annähernde, wenn auch etwas kleinere Zahlen, die folgender Formel entsprechen:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} SO_2H;$$

da dieser Körper fortdauernd schweflige Säure verliert, so gestattet seine Analyse keinen bestimmten Schluß auf seine Zusammensetzung.

Er ist wenig löslich in kaltem Wasser (Löslichkeit 1 : 600), aber er löst sich sehr leicht in Natriumsulfit (Löslichkeit $2^1/_2$ % in einer 3 %igen Lösung von wasserfreiem Natriumsulfit). Er ist sehr wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

2. *Das Hydrosulfit des Diamidoresorzins.* Wenn man Lösungen, selbst wenig konzentrierte von salzsaurem Diamidoresorzin und Natriumhydrosulfit mischt, so erhält man einen kristallinischen Niederschlag, der sich unter analogen Bedingungen bildet, wie der mit salzsaurem Diamidophenol erhaltene und der abgeschieden und gereinigt wie derselbe, gleichzeitig die Eigenschaften der hydroschwefligen Säure und des Diamidoresorzins besitzt. Die Löslichkeit in Wasser und in Natriumsulfitlösung ist ähnlich wie bei dem aus Diamidophenol erhaltenen Körper. Seine Zersetzlichkeit ist ebenso groß wie die des letzteren und es entwickelt sich aus ihm dauernd schweflige Säure. Die Bestimmung der schwefligen Säure nach der Oxydation mit Bromwasser führt zu einem, wenn auch geringeren Gehalt, als es folgender Formel entspricht:

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ NH_2 \\ OH \\ NH_2 \end{cases} SO_2H.$$

3. *Das Hydrosulfit des Triamidophenols.* Das salzsaure Triamidophenol (erhalten durch Reduktion der Pikrinsäure) reagiert in wässriger Lösung, ebenso auf eine Lösung von Natriumhydrosulfit und gibt einen kristallinischen Niederschlag. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt langsamer als beim Diamidophenol und dem Diamidoresorzin. Die Löslichkeit in Wasser ist größer und seine anderen Eigenschaften sind analog den beiden anderen Substanzen.

4. *Das Hydrosulfit des Paraphenylendiamins.* Wir erhielten mit dem salzsauren Paraphenylendiamin und Natriumhydrosulfit, in-

dem wir ebenso verfuhren, wie vorher angegeben, eine kristallinische wenig beständige Verbindung, die gleichzeitig die Eigenschaften der hydroschwefligen Säure und des Paraphenylendiamins besaß. Sie bildet sich langsamer und ist leichter löslich im Wasser wie die Verbindungen, die mit den Amidophenolen erhalten wurden.

Hydrosulfite, die mit den aromatischen Monaminen erhalten wurden.

Indem wir ebenso verfuhren wie mit den Amidophenolen und den Diaminen, konnten wir unbeständige kristallinische Verbindungen herstellen mit Natriumhydrosulfit und den Chlorhydraten des Anilins, des Ortho- und des Paratoluidins und des käuflichen Xylidins, d. h. mit nicht entwickelnden Basen. Dagegen haben uns die einfachen und substituierten Monamine des Phenols, wie das Paramidophenol und das Metol keine ähnlichen Verbindungen gegeben.

Die entwickelnden Eigenschaften der organischen Hydrosulfite.

Wir haben die entwickelnden Eigenschaften der oben beschriebenen neuen Verbindungen geprüft. Die Konstitution der von entwickelnden Basen, wie Diamidoresorzin, Diamidophenol, Triamidophenol und Paraphenylendiamin, gelieferten Körper konnte eine sehr große entwickelnde Kraft vermuten lassen. Wir haben erkannt, daß alle diese Körper sich fast in derselben Weise zu verhalten scheinen. In einfacher wässriger Lösung lassen sie das latente Bild sehr langsam und sehr schwach erscheinen, überdies sind sie in Wasser kaum löslich. Wenn man sie dagegen in einer Lösung von Natriumsulfit löst, so erhält man energische Entwickler, die aber einen starken Schleier geben, selbst bei Gegenwart von Bromkali und Bisulfit.

Die Verbindungen, die mit Hydrosulfiten und Monaminen erhalten wurden, schienen uns keine entwickelnden Eigenschaften zu besitzen. Das reine Natriumhydrosulfit dagegen ist, wenn es unter den von uns angegebenen Bedingungen angewendet wir, ein rapider und sehr energischer Entwickler. Dieser Entwickler verträgt eine große Menge Natriumbisulfit, ohne daß die Dauer der Entwicklung erheblich verlängert würde, was bekanntlich bei den organischen Entwicklern nicht der Fall ist.

Dagegen haben die unbeständigen Verbindungen der hydro-

schwefligen Säure mit den entwickelnden organischen Basen kein Interesse als Entwickler und bestätigen nicht die Vermutungen, die man an ihre Konstitution knüpfen konnte.

(Eingegangen am 7. Dezember 1904.)

Die photographische Wirksamkeit von Metallen und photechischen Stoffen.

Von Karl Schaum.

In neuester Zeit hat die photographische Wirksamkeit gewisser Metalle sowie anderer belichteter Stoffe den Gegenstand eingehender Besprechungen gebildet. Besonders haben A. Bogojawlenski,[1]) J. Blaas und P. Czermak,[2]) sowie F. Streintz[3]) eine Anzahl von interessanten Beobachtungen beschrieben und Versuche zur Erklärung der eigenartigen Wirkungen angestellt.

Es sei mir gestattet, auf einige ältere Versuche hinzuweisen, welche mit den neuerdings ausgeführten verwandt sind und auch ähnliche Erklärungen gefunden haben. Meine Hinweise sollen keineswegs vor einer Wiederholung älterer Experimente bewahren, vielmehr gerade dazu anregen; denn bei der großen Mannigfaltigkeit photographischer Wirkungen und bei der Kompliziertheit der Phänomene ist eine öftere Wiederholung von verschiedenen Forschern nur wünschenswert.

I. Metalle.

Die erste Beobachtung über die photographische Wirkung von Metallen rührt meines Wissens von Niepce de St.-Victor[4]) her; allerdings handelt es sich — wenigstens soweit positive Ergebnisse in Betracht kommen — um belichtete Metallplatten und gehören diese Beobachtungen dementsprechend in den II. Abschnitt; doch sei hervorgehoben, daß Foucault im Anschluß an die Niepceschen Versuche schon damals annahm, daß von gewissen Stoffen eine unseren Augen unsichtbare Strahlung ausgehe.[5])

Die photographische Wirksamkeit unbelichteter Metalle wurde, soviel mir bekannt ist, zuerst von R. Colson[6]) und gleichzeitig von H. Pellat beobachtet.[7])

---

1) Diese Zeitschr. **I.** 384. 1903.

2) Phys. Zeitschr. **5.** 364. 1904.

3) Phys. Zeitschr. **5.** 736. 1904.

4) C. R. **58.** 741; **59.** 1001. 1859. — J. M. Eder, Handbuch der Photographie. 2. Aufl. Bd. I. 185. 1891.

5) Vergl. J. M. Eder, l. c.

6) C. R. **122.** 598; **123.** 49. 1896. — Bull. Soc. franç. 1896; 1897. 316. — Eders Jahrb. 1897. 402. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. Bd. III. 5. Aufl. 91. 1902.

7) Eders Jahrbuch 1897. 402.

· Sehr eingehende Versuche hat ferner W. J. Russell[1]) angestellt; sodann sind noch zu erwähnen die Untersuchungen von B. v. Lengyel[2]) und von M. Maier.[3]) Die auf photographische Platten bezüglichen Ergebnisse der genannten Forscher und der oben erwähnten Autoren führen zu folgender Zusammenstellung:

Wirksam:

2. Mg (R., B., L.),
6 Al (C., B.),
4. Zn (C., R., M., L., B., B.-C.),
3. Cd (R.),
Fe (P.; nach R. unwirksam),
8. Co (R.),
5. Ni (R.),
7. Pb (R., B.),
(H.),
9. Bi (R.),
11. Sb (R.),
10. Sn (R., B.),
1. Hg (R., M.).

Unwirksam:

Pt (R.),
Au (R.).

C. = R. Colson,
P. = H. Pellat,
R. = W. J. Russell,
L. = B. v. Lengyel,
M. = M. Maier.
B. = A. Bogojawlenski,
B.-C. = J. Blaas u. P. Czermak.

Die Metalle sind in der nebenstehenden Kolonne nach der Größe ihrer elektrolytischen Lösungsdrucke angeordnet; die vorgesetzten Zahlen geben die Reihenfolge an, welche ihnen nach ihrer photographischen Wirksamkeit zukommt.

Zur Erklärung der photographischen Wirksamkeit der Metalle sind folgende Theorien aufgestellt worden:

1. *Radioaktivitäts-Theorie.* Wenn wir von Foucaults Bemerkung (siehe oben) absehen, ist die Annahme einer unsichtbaren Strahlung, speziell der Radioaktivität, zuerst von W. Crookes[4]) ausgesprochen worden. In neuester Zeit wurde sie von A. Bogolawjenski[5]) diskutiert. Zahlreiche Untersuchungen machen es mehr als wahrscheinlich, daß die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Atome ist,[6]) so daß die Erwägung, ob wir in der photographischen Wirkung der Metalle eine Dokumentation ihrer Radioaktivität zu erblicken haben, nicht von der Hand zu weisen ist. Da aber die elektrischen Wirkungen der Metalle keineswegs ihrer photographischen Wirksamkeit entsprechen müssen wir die letztere — jedenfalls zum weitaus größten Teil — in anderen Ursachen begründet sehen.

2. *Elektrolytische Theorie.* Diese Theorie steht mit der eben geschilderten in gewissen verwandtschaftlichen Beziehungen; sie ist von

1) Phot. News 1897. 460. 487. 503; 1898. 589. — Eders Jahrb. 1898. 246. 406; 1899. 9; besonders 1900. 338. — Siehe auch Jourdani, Brit. Journ. Phot. Almanac 1899. 693. — Eders Jahrb. 1899. 500. — Die dort zitierte Arbeit Bothamleys (Photography 1894. 547f.) ist mir unzugänglich.

2) W. A. **66.** 1162. 1898.

3) Beibl. **22.** 914. 1898.

4) Eders Jahrb. 1899. 11.

5) l. c.

6) Vergl. z. B. F. Soddy, Die Radioaktivität. Leipzig 1904. (J. A. Barth. pag. 22. — Über die Radioaktivität der Metalle siehe u. a. R. J. Strutt, Phil. Mag. (6) **5.** 680. 1903; J. C. Mc Lennan und E. F. Bourton, Phil. Mag. (6) **5.** 419. 699. 1903.

F. Streintz[1]) diskutiert worden, welcher annimmt, daß die von dem Metall infolge seines elektrolytischen Lösungsdruckes in seine Umgebung gesandten Ionen auf das Halogensilber der Platte ionisierend einwirken; damit würde die Tatsache übereinstimmen, daß eine Wirkung nur von denjenigen Metallen ausgeht, welche in der Spannungsreihe vor dem Silber stehen, und daß sie sich annähernd um so größer erweist, je höher der Lösungsdruck des betreffenden Metalles ist. (Über Hg siehe unter 4.) Es scheint mir aber nicht angängig, anzunehmen, daß eine Wirkung der vom Metall ausgesandten Ionen noch in der Entfernung von mehreren Millimetern wahrzunehmen wäre, wie dies bei den Versuchen der genannten Forscher tatsächlich der Fall ist; vielmehr dürfte die Dicke der Helmholtzschen Doppelschicht infolge der elektrostatischen Anziehung zwischen dem negativen Metall und den positiven Ionen nur eine außerordentlich geringe sein, d. h. die Ionen werden sich nur sehr wenig von dem Metall zu entfernen vermögen.[2]) Eine „ausfällende" Wirkung könnten meines Erachtens also die aus dem Versuchsmetall heraustretenden Ionen nur bei direkter Berührung zwischen Metall und Silbersalzlösung (Gelatineschicht der Platte) haben.[3]) Auch möchte ich annehmen, daß die von Streintz vermutete Wirkung eines galvanischen Elementes (Zink—Wasser—Kohle), das bei einigen der Blaas-Czermakschen Versuche vorgelegen hat, auf eine räumlich entfernte Platte nicht stattfindet.

3. *Chemische Theorien.* a) Wasserstofftheorie. B. v. Lengyel[4]) hat angenommen, daß die wirksamen Metalle aus der im atmosphärischen Wasserdampf gelösten Kohlensäure Wasserstoff frei machen und daß dieser auf das Bromsilber einwirkt. Zunächst würde diese Erklärung nur auf diejenigen Metalle angewandt werden können, welche in der Spannungsreihe vor dem Wasserstoff stehen; dann aber ist es auch wenig wahrscheinlich, daß selbst die Metalle mit großen Lösungsdrucken an der kohlensäurehaltigen, feuchten Luft Wasserstoff zu entwickeln vermögen; denn dazu ist bekanntlich nötig, daß

$$\sqrt[n]{\frac{C_1}{c_1}} > \frac{C_2}{c_2}$$

ist, worin C_1 und C_2 die Lösungsdrucke des Metalls respektive des Wasserstoffs, c_1 und c_2 den osmotischen Druck der Metall- respektive der Wasserstoffionen, und n die Wertigkeit des Metalls bedeuten. Aber wenn auch diese Bedingung erfüllt sein sollte, so würde die Erklärung doch versagen, da Wasserstoff unter gewöhnlichen Bedingungen gar nicht das Bromsilber zu reduzieren vermag.

1) l. c.

2) Daß die Korpuskeln der α-Strahlung radioaktiver Stoffe, welche als Atomionen wahrscheinlich den elektrolytischen Ionen nahe stehen, sich weiter von der radioaktiven Substanz zu entfernen vermögen, ist wohl auf die den Atomionen bei der intraatomistischen Umwandlung oder dergl. erteilte große kinetische Energie zurückzuführen.

3) Hierher geh. wohl d. Vers. von J. Joly, Nat. **70.** 395; dies. Heft, S. 437.

4) l. c.

b) Wasserstoffperoxydtheorie. Sehr viel Wahrscheinlichkeit besitzt die von W. J. Russell[1]) eingehend diskutierte Theorie, daß die photographische Wirksamkeit der Metalle auf Wasserstoffperoxyd zurückzuführen ist, welches bei langsamer Oxydation der Metalle an feuchter Luft entstehen soll; in Einklang mit dieser Auffassung steht die Beobachtung, daß die Wirkung in feuchter Luft am größten ist; auch die Reihenfolge der Metalle stimmt leidlich zu dieser Interpretation (über Hg siehe unter 4).

In der Tat hat auch W. J. Russell die Bildung von Wasserstoffperoxyd an frischen Metalloberflächen bewiesen; seine Versuche wurden ferner von J. H. Vincent[2]) bestätigt. Russell hat auch gezeigt, wie außerordentlich empfindlich die photographische Platte gegen minimale Spuren von Wasserstoffperoxyd ist; eine wässerige Lösung von 10^{-6} % ist bei 18 stündiger Exposition noch deutlich wirksam. Die Russellsche Erklärung kommt ohne Zweifel für die Mehrzahl der Metalle unter gewöhnlichen Bedingungen (in feuchter Luft) in Betracht, wenn auch der Reaktionsmechanismus der Peroxydwirkung noch nicht aufgeklärt ist; denn nach den interessanten Versuchen von L. Graetz[3]) erscheint es sehr wahrscheinlich, daß nicht sowohl dampfförmiges Peroxyd, sondern eine eigenartige Strahlung oder Emanation dieses Stoffes die Veranlassung zur Entwicklungsfähigkeit der photographischen Platte gibt.

4. *Verdampfungstheorie.* Die starke Wirksamkeit einiger schwer oxydierbaren Metalle, wie ganz besonders des Quecksilbers, legen den Gedanken nahe, daß in einigen Fällen eine Wasserstoffperoxydbildung kaum die Ursache der Wirkung sein kann. Nach meiner Auffassung wird alsdann vielmehr die Verdampfung der Metalle Veranlassung zur Entwicklungsfähigkeit der Schicht geben. Denn wenn sich der Dampf eines in der Spannungsreihe vor dem Silber stehenden Metalles am Bromsilber niederschlägt, wird (besonders im Entwickler) eine „Ausfällung" von metallischem Silber stattfinden (ob diese möglich, entscheidet eine der oben für den Fall der Wasserstoffabscheidung angeführten Ungleichung analoge Formel) und somit ist nach der Silberkeimtheorie des Entwicklungsvorganges[4]) die Grundbedingung zur Entwicklungsmöglichkeit gegeben.

1) l. c.

2) Brit. Journ. Phot. 1899. 422. — Eders Jahrbuch 1900. 531.

3) Phys. Zeitschr. **4.** 160. 271. 1902/1903; **5.** 688. 1904. — Vergl. K. Schaum und W. Braun, diese Zeitschr. **II.** 287. 1904.

4) Diese Theorie nimmt an, daß die (durch direkte Belichtung, durch Reduktion von Subhaloid, durch ausfällende Wirkung unedler Metalle etc.) gebildeten Silberkeime die Übersättigung der infolge Ionenentladung entstandenen Silberlösung aufheben und dadurch vergrößert werden. Ich habe diese Auffassung im Archiv für wissensch. Photogr. **I.** 139. 1899 dargelegt; die Priorität gehört jedoch, wie ich später fand und bei dieser Gelegenheit hervorheben möchte, W. Ostwald an, der diese Theorie bereits 1893 in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (II/1. 1078) diskutiert hat. Die Silberkeimtheorie des Entwicklungsvorganges ist ebensooft wie mißverständlich bekämpft worden, weil man sich über die Grundlagen der Lösungs- und Gleichgewichtslehre nicht klar war; daher kommt es auch, daß viele Photochemiker immer noch an einen prinzipiellen Unterschied zwischen „physikalischer" und „chemischer" Entwicklung glauben.

Die Verdampfungstheorie ist von R. Colson, dem Entdecker der Erscheinungen, aufgestellt worden, hat aber, wie es scheint, wenig Beachtung gefunden. Meines Erachtens muß sie aber, wie schon bemerkt, zur Erklärung der Wirksamkeit gewisser Metalle, wie des Quecksilbers, unbedingt herangezogen werden; auch ist mir in vielen der anderen Fälle, bei denen die Bildung von Peroxyd nachgewiesen ist, eine gleichzeitige Mitwirkung des Metalldampfes wahrscheinlich; diese würde auch erklären, warum die Wirkung in trockener Luft nicht völlig ausbleibt; Versuche in indifferenten Gasen wären sicher lohnend. — Man muß beachten, daß zur Bildung von Silberkeimen nur minimale Mengen von Metalldampf nötig sind; und die neuerdings veröffentlichten Versuche von C. Zenghelis[1]) zeigen wieder einmal, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit schwer flüchtiger Körper gar nicht so gering ist, wie man meist annimmt.

II. Photechische Stoffe.

J. Blaas und P. Czermak[2]) haben kürzlich eine Reihe schöner Versuche über die photographische Wirksamkeit belichteter Stoffe mitgeteilt; sie nennen solche Körper, welche nach Insolation auf die Platte zu wirken vermögen, „photechisch". Beobachtungen über Photechie sind schon in den ältesten Zeiten der photographischen Forschung angestellt worden und zwar zuerst von Niepce de St.-Victor.[3]) Dieser Forscher fand, wie schon oben angedeutet, photographische Wirksamkeit bei belichteten (rauhen) Stahlplatten, oxydierten Eisenplatten, matten Glas- und Porzellanscheiben, ferner bei belichtetem weißem Karton; er zeigte auch, daß man einen befeuchteten und dem Sonnenlichte ausgesetzten Kupferstich auf photographisches Papier kopieren kann.

Die von J. Blaas und P. Czermak gegebene Erklärung, daß sich an den belichteten Stellen photechischer Stoffe Ozon (respektive Wasserstoffperoxyd) bilde, ist auch schon früher andeutungsweise von Thenard[4]) diskutiert worden, welcher fand, daß mit Ozon behandeltes Papier sich genau wie belichtetes verhält, daß also die von Niepce beschriebenen Wirkungen weniger auf eine unsichtbare Strahlung, wie Foucault und Niepce annahmen, sondern auf eine rein chemische Wirkung zurückzuführen sind. Durch die Versuche von J. Blaas und P. Czermak ist der Beweis erbracht worden, daß sowohl chemische als auch photochemische Wirkungen vorliegen, indem einmal das Ozon direkt die Platte angreift und ferner durch die Lumineszenz bei seinem Zerfall[5]) eine Lichtwirkung ausübt.

Die Ozonbildung an der Oberfläche der photechischen Substanzen führen J. Blaas und P. Czermak auf die ionisierende Wirkung der

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **50.** 219. 1904.

2) l. c.

3) l. c.

4) Kreutzer, Zeitschr. f. Photographie 1860. 357. — J. M. Eder, Handbuch. 2. Aufl. Bd. I. 186.

5) Vergl. F. Richarz u. R. Schenck, Sitzungsber. Pr. Akad. Wiss. 1904. 490.

Sonnenstrahlen zurück; es scheint mir wesentlich, daß die bestrahlte Substanz oxydierbar ist; wahrscheinlich entsteht das Ozon vornehmlich bei einem photochemisch beeinflußten Oxydationsprozeß. — Eine besondere Erörterung erfordern die photechischen Erscheinungen an belichteten Metallen, welche von Niepce entdeckt und in der Folgezeit mehrfach bestätigt worden sind. Zu ihrer Erklärung wird man wohl ebenfalls die Annahme von Ozon- (respektiv Peroxyd-) bildung heranziehen dürfen, falls das Metall oxydierbar ist. Es wäre interessant festzustellen, ob auch die edlen Metalle photechische Wirkungen zeigen; bei ihnen könnte man an katalytische Beschleunigung der Sauerstoffozonisierung durch das Sonnenlicht denken. Wichtig für die vorliegende Frage sind die bekannten Versuche von L. Moser[1]) über die Entstehung latenter Lichtbilder auf metallischem Silber, welche in neuerer Zeit durch die umfangreichen Untersuchungen von J. Waterhouse[2]) bestätigt und erweitert worden sind. Bei langer Belichtung ist das Bild sogar sichtbar. Auch die Versuche von Ph. Lenard und M. Wolf[3]) über das Mattwerden von Metalloberflächen durch Belichtung sind von Wichtigkeit zur näheren Erforschung des Phänomens. Nach Waterhouse ist Blattgold und vielleicht auch Palladium befähigt, latente Bilder zu geben, jedoch sollen Platin und auffallenderweise auch Aluminium unempfindlich sein. Erweiterung der Versuche, speziell auch unter Ausschluß von Sauerstoff, wären gewiß interessant; überhaupt liegt hier offenbar noch ein weites Feld für die experimentelle Forschung über die Wirkungen des Lichtes.

Marburg a. L., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 27. Dezember 1904.)

Eine Methode zur Bestimmung der relativen Beständigkeit photographischer Abzüge.

Von Leo Baekeland, Yonkers-on-Hudson, U.S.A.

(Übersetzt von M. Seddig in Marburg a. L.)

Vor zehn Jahren veröffentlichte ich, beschäftigt mit dem Studium der relativen Beständigkeit photographischer Abzüge, eine hierfür geeignete, im Laboratorium vorzunehmende Prüfungsmethode.

Gerade damals waren Untersuchungen im Gange, welche entscheiden sollten, welche Prozesse imstande wären, beständige Abzüge zu geben, und es kamen dabei gar mannigfache, irrtümliche Angaben in der photographischen Literatur zutage. Diese Untersuchungen wurden

1) P. A. **56**. 177. 1842. — Vergl. dazu E. Waidele, P. A. **59**. 255. 1843.
2) Brit. Journ. Phot. **46**. 645. 1899. — Phot. Journ. **24**. 309. 1900.
3) W. A. **37**. 443. 1888.

oft genug von Leuten unternommen, die mit den zuverlässigen Laboratoriumsmethoden nicht völlig vertraut waren; überdies waren einige der fraglichen Prozesse noch ganz neu, und es wurde nun notwendig, eine zuverlässige und praktische Methode zur Entscheidung der aufgeworfenen Frage zu finden.

Für manche konservative Personen schien allein die Prüfung auf die Zeit, in welcher die Abzüge beständig bleiben, in Frage zu kommen. Jedoch wirkt die Zeit oft ganz verschieden unter verschiedenen Verhältnissen. So passierte es mir wiederholt, daß Photographien, welche in Europa hergestellt waren und sich dort eine Reihe von Jahren gehalten hatten, hier in den Vereinigten Staaten gleich im ersten Sommer bleichten und nach zwei oder drei Sommern ganz und gar vergingen. Veranlaßt ist dies hauptsächlich durch den höheren Betrag an Luftfeuchtigkeit während der Sommermonate in einigen Teilen der Vereinigten Staaten.

Hitze und Feuchtigkeit wirken dann zusammen und bringen chemische Veränderungen in der photographischen Bildschicht hervor.

Damals, als ich die erwähnten Versuche anstellte, hatte ich mit der Fabrikation photographischer Papiere zu tun und es kam mir darauf an, ein zuverlässiges Verfahren zu finden, welches erlaubt, rasch zwischen dauerhaften und vergilbenden Kopien zu entscheiden und auf diese Weise imstande zu sein, Fabrikationsprodukte von zweifelhafter Dauerhaftigkeit zu vermeiden.

Ausgehend von der Erwägung, daß Schwefel- und Ammoniumverbindungen stets in der Atmosphäre zugegen sind, wenn auch nur in geringen Quantitäten, war anzunehmen, daß ihre langsamen, aber unvermeidlichen Wirkungen den Hauptfaktor beim Bleichen der photographischen Abzüge ausmachen. Ich meinte daher, daß man beim Einschließen solcher Photographien in eine künstlich mit Dämpfen oder Ammoniumhydrosulfid gesättigte Atmosphäre, eine angenäherte Vorstellung bekommen müsse, wie sich solche Kopien während einer Reihe von Jahren und in unseren Wohnungen halten werden.

Meine einfache Versuchsanordnung war folgende: Ein rundes Glasgefäß von etwa 45 cm Durchmesser und etwa 30 cm Höhe kann oben mittels Glasplatte verschlossen werden. Alle zu prüfenden oder zu vergleichenden Photographien sind in zwei Teile geschnitten, von denen die einen Hälften für spätere Vergleichung beiseite gelegt werden, während die anderen Hälften senkrecht in das Gefäß und an die Wand gelehnt, hineingestellt werden (Bildseite nach Innen zu). Alle Bilder müssen natürlich gleich sein — entweder sämtlich unaufgezogen, oder aufgezogen auf die gleiche Sorte Karton. In die Mitte des Glasgefäßes wird ein Porzellanschälchen mit etwas Ammoniumhydrosulfidlösung gesetzt, das ganze Gefäß verschlossen und so für zwei Stunden sich überlassen.

Nach dieser Zeit vergleiche man die Bilder untereinander u. dann auch mit den Hälften, welche zur Seite gelegt waren; die beobachteten Veränderungen werden dann zuverlässig die relative Beständigkeit dieser verschiedenen Drucke angeben.

Seitdem ich dieses Prüfungsverfahren zum ersten Male anwandte,

haben jahrelange, unausgesetzte derartige Beobachtungen mich in der Meinung bestärkt, daß diese einfache Methode wirklich zweckentsprechend ist.

Alle Drucke, welche so hergestellt waren, daß ihnen die Prüfung mittels Ammoniumhydrosulfid nichts anhaben konnte, zeigten sich außerordentlich beständig und ließen selbst nach 10 Sommern in einem heißen und feuchten Klima keine Veränderungen erkennen. Andere Drucke hingegen, die damals (als ich diese Versuche begann) nach anerkannten Verfahren hergestellt wurden und beständig sein sollten, vertrugen die Probe durch das Ammoniumhydrosulfid nicht und sind jetzt schon ganz fleckig geworden.

Ich gebe dem Ammoniumhydrosulfid an Stelle einer Mischung von Natriumsulfid mit Essigsäure, wie ich es vor einigen Jahren vorschlug, den Vorzug; denn die mittels dieser Mischung erhaltenen Resultate sind nicht so regelmäßig und entscheidend, wie bei Verwendung von Ammoniumsalz.

(Eingegangen am 5. August 1903.)

— — — —

Referate.

Emission und Absorption des Lichts. Spektralanalyse. Photometrie.

W. W. Coblentz und **W. C. Geer.** Das infrarote Emissionsspektrum des Quecksilberbogens. (Physic. Rev. 1903. 16. S. 279—286.)

Eine Aronssche Quecksilberlampe wurde mittels eines Spiegelspektrometers mit Steinsalzprisma und einem Nicolsschen Radiometer auf die Energieverteilung hin untersucht. Die Energiekurve zeigt Maxima bei 0,97, 1,045, 1,285, 4,28, 4,53, 4,73, 5,20, 5,50 und 5,73 μ.

Die Maxima 10450, 12850 und 30500(?) entsprechen dem Triplet, das für $n = 3$ nach der Kayser-Rungeschen Formel zu erwarten ist.

A. Hagenbach.

Theodore Lyman. Eine Erklärung von den falschen Spektren von Diffraktionsgittern. (Physic. Rev. 1903. 16. S. 257—266.)

Bei den Diffraktionsgittern kommen zwei Arten von falschen Spektren vor, erstens die sogenannten Geister und zweitens neue Spektren in größerem Abstande. Die Theorie der falschen Spektren ist von Rowland einerseits und Runge anderseits behandelt worden. Auch Peirce hat schon früher die Theorie der Geister mathematisch durchgeführt.

N-Linien eines Gitters bestehen aus m-Gruppen von n-Linien, und zwar sollen diese m-Gruppen immer den gleichen Fehler enthalten, dann liefert die Intensitätsberechnung nicht nur die gewöhnlichen Maxima, sondern noch andere. Läßt man ferner innerhalb der n-Linien jeder Gruppe noch einen periodischen Fehler eintreten, derart, daß z. B. jede

dritte Linie gegen die andern verschoben ist, so ergibt sich daraus die zweite Art von falschen Spektren. Für die zwei untersuchten Gitter setzt Verf. $n = 70$ und nimmt innerhalb der 70 Linien jede dritte unrichtig liegend an, daraus findet er, daß die 23., 24., 46. und 47. Ordnung des Gitters von m-Gruppen wieder als Linien sichtbar sind, während also die 70. der normalen Stellung entspricht. Entgegen dieser Runge-schen Theorie müßten nach Rowland die Linien bei $^1/_3$ und $^2/_3$ der Wellenlänge liegen und nicht bei $^{23}/_{70}$, $^{24}/_{70}$ und $^{46}/_{70}$, $^{47}/_{70}$ von λ. Verf. macht photographische Aufnahmen mit Magnesiumlinien und findet die Rungesche Theorie nicht nur in bezug auf die Lage der Linien, sondern auch in betreff der relativen Intensität vollkommen bestätigt. Die Übereinstimmung ist auf 0,4 A.E.

Die falschen Spektren sind also zurückzuführen auf eine fehlerhafte Teilung, die derart ist, daß eine, bezw. eine gegebene Anzahl von Furchen gegen die andern Furchen, welche richtig liegen, verschoben sind und daß dieser Fehler periodisch wiederkehrt. Diese falschen Spektren liegen nur einseitig und nicht symmetrisch wie die Geister.

Diese falschen Spektren sollen in den meisten Gittern auftreten und hauptsächlich im Ultraviolett vorhanden sein und Veranlassung zu falschen Linien geben. A. Hagenbach

Das Simmance-Abady-Flimmerphotometer. (Proc. Lond. Phys. Soc. Bd. XIX. 1. Folge. S. 39; Phil. Mag. April 1904.)

Für ein Photometer sind folgende Bedingungen gegeben, damit es für alle Stärken von Licht einer einzigen Farbe empfindlich ist und zugleich die Intensitäten der größtmöglich kontrastreichen Farben zu vergleichen gestattet:

Die Lichtwirkungen (die erleuchteten Flächen) sollen sich ohne irgend eine wahrnehmbare Trennungslinie berühren und sich so bewegen, resp. oszillieren, daß der Vereinigungspunkt der beiden Strahlen gänzlich mitten durch das Sehfeld fährt und zurückkehrt. Auch soll die Beobachtungsfläche immer zu derselben Entfernung vom Auge und immer zu demselben Winkel zur Gesichtslinie sich stellen; sie soll rein weiß sein.

Gleichgewicht wird erhalten, indem die Scheibe sich nicht mehr bewegt (Oszillierungsminimum, Verschwinden des Flimmers).

Nach den Verf. sind die Ergebnisse des Flimmerphotometers nicht durch das Purkinjesche Phänomen, welches eine reine Farbenerscheinung ist, beeinflußt, da die Farbenerscheinungen dabei nicht zu betrachten sind.

Das eigentliche Photometer (der Aufsatz) besteht aus einer Scheibe von weißem Stoff (z. B. Gips oder gepreßtes MgO) mit einem besonders ausgebildeten Umkreis, welche Scheibe vor einem Okular von einem regelmäßig wirkenden Motor umgedreht wird. Rechtwinklig zur Gesichtslinie und gleichlaufend mit der Achse des sich umdrehenden Rades sind die zwei zur Untersuchung kommenden Lichter, deren Strahlen auf den Umkreis fallen, welcher so gebildet ist, daß die zwei Helligkeiten nacheinander zu beobachten sind. Diese Anordnung macht den Photometeraufsatz aus; die anderen Vorrichtungen werden wie gewöhnlich auf der optischen Bank angebracht. S. E. Sheppard.

Radioaktivität. Elektronen.

W. Ramsay und **G. N. Collie.** Das Spektrum der Emanation von Radium. (Proc. Roy. Soc. Bd. LXXIII. Nr. 495. S. 470.)

Verschiedene Versuche, das Spektrum der Radiumemanation festzustellen, waren wegen des schnellen Verschwindens des Spektrums, sowie der Fähigkeit von Verunreinigungen wie CO_2, H_2 usw., dasselbe zu verdecken, nur zum Teil erfolgreich. Es wurden jedoch die Bedingungen der Reinigung sicher festgestellt (über Einzelheiten vergleiche man die Originalabhandlung) und folgende Angaben bekommen.

Wellenlänge.	Bemerkungen.
6567	Wasserstoff (C) wahre Länge 6563: jedesmal bemerkt,
6307	nur zum erstenmal: verschwindend,
5975	nur zum erstenmal: verschwindend,
5953	nur zum erstenmal: verschwindend,
5805	jedesmal: dauernd,
5790	Quecksilber (Hg),
5768	desgleichen; wahre Länge 5769,
5725	nur zum erstenmal: verschwindend,
5595	jedesmal: dauernd und stark,
5465	Hg: wahre Länge 5461,
5105	erscheint nach einiger Zeit: dauernd,
4985	jedesmal: dauernd und stark,
4865	(H) Wasserstoff F: wahre Länge 4861,
4690	nur zum erstenmal,
4650	bei einer zweiten Untersuchung nicht beobachtet.

Die Messungen wurden notwendig sehr schnell gemacht und haben eine Genauigkeit von 4—5 A.-E.

Als man das Spektrum nach zwei Tagen untersuchte, erschienen außerdem noch Wasserstoff- und Quecksilberlinien 5595 schwach, 5105 schwach, 4985 sehr schwach (diese bei Anwendung einer Funkenstrecke mit Leydener Flaschen). Eine Untersuchung des Spektrums frischer Emanation nach elf Tagen ergab folgende Resultate:

Wellenlänge.	Bemerkungen.
6350	Nicht vorher: schwach,
5975	vorher: schwach,
5955	vorher: schwach,
5890	nicht vorher: schwach,
5854	nicht vorher: schwach,
5725	vorher: ziemlich stark,
5686	vorher: schwach,
5596	vorher: stark und dauernd,
5580	nicht vorher: schwach,
5430	nicht vorher: schwach,
5393	nicht vorher: schwach,
5105	vorher: stark und hell,
4985	vorher: stark und hell,
4066	nicht vorher: hell aber flüchtig,
4040	flüchtig; vielleicht die vorher wie verschiedene Linien beobachteten 4650 und 4630.

Zweifellos sind die Linien diejenigen des sichtbaren Spektrums der Emanation; der Druck wurde auf etwa $^1/_{10}$ mm geschätzt. Die Verf. halten es für notwendig, die Emanation wie ein bestimmtes, wenngleich flüchtiges Element zu betrachten, für welches der Name Exradio vorgeschlagen wird. In der Tat ist es ein Gas, welches dem Boyleschen Gesetz folgt, und wie die Heliumgruppe von Gasen ist es gegen chemische Reagenzien unempfindlich; sein Molekulargewicht ist etwa 200.

S. E. Sheppard.

J. Joly. Wirkung von Metallen auf die photographischen Platten. (Nature. Nr. 1817. Bd. 70. S. 395.)

Verf. findet, daß reine Metalle (z. B. Hg und Spekulummetall in Berührung mit der Platte unter absolutem Alkohol in einem luftdichten Exsikkator über $CaCl_2$) entwicklungsfähige Flecken ebensoleicht wie in gewöhnlicher feuchter Luft ergeben, woraus geschlossen wird, die Wirkung könne nicht auf der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, nach Russels Ansicht, beruhen, sondern vielmehr nach dem Verf. auf ihrer Ionisierungsbeschaffenheit (Ausströmung von Elektronen?) S. E. Sheppard.

J. Joly. Zusammensetzung von radioaktiven Stoffen. (Nature. Nr. 1817. Bd. 70. S. 395.)

Ein Stück Platin wurde der Wirkung von den β- und γ-Strahlen des Radiums ausgesetzt; auf eine photographische Platte gelegt, zeigte sich ringsumher starke Schwärzung, beim Berührungspunkt jedoch deutliche Solarisation.

S. E. Sheppard.

Theorie photographischer Prozesse.

Liesegang, R. Ed. Zur Theorie der Entwicklung. (Phot. Chronik 1904. 69—70.)

Verf. nimmt an, daß in einer belichteten Chromsilbergelatineschicht (ohne Silbernitrat) das Chlorsilber bei Anwendung eines Entwicklers mit niederem Potential und bei kurzer Einwirkungsdauer nur zu Silberchlorür, bei längerer Hervorrufung und besonders bei Anwendung energischer Entwickler dagegen gleich zu Metall reduziert wird. Zur Stütze dieser Auffassung beschreibt Verf. einige für das Tonen von Bildern wichtige Versuche, über die im Original nachgesehen werden muß. K. Schaum.

T. Thorne Baker, Over-Exposure and Acetone Sulphite. (The Amateur photographer, Vol, 40, S. 229, 1904.)

Der Verfasser veröffentlicht eine Reihe von Versuchen, um bei der Entwicklung mit Acetonsulfit Überexpositionen auszugleichen. Während Bromkalium vor Beginn der Entwicklung zugesetzt stärker auf das latente Bild einwirkt, wie wenn es erst während der Entwicklung zugefügt wird, verursacht Acetonsulfit in beiden Fällen eine große Verzögerung des Prozesses und zwar proportional zunehmend mit der zugefügten Menge Acetonsulfit. Verfasser trug die gefundenen Zahlenwerte in eine Kurventafel ein, derart, daß er auf der einen Achse die Entwicklungszeiten bis zum Erscheinen des Bildes, auf der andern Achse die angewandte Menge Acetonsulfit einzeichnete. Die daraus resultierende graphische Darstellung kommt einer geraden Linie sehr nahe. (Es ist

bekanntlich nicht statthaft, aus den Zeiten bis zum Erscheinen des Bildes auf den weiteren Gang der Entwicklung zu schließen. Ref.) Der Verfasser rät, überzuexponieren und verzögert zu entwickeln. Bei einem Edinolhydrochinonentwickler braucht er als entwicklungshemmenden Zusatz:

10 Teile Acetonsulfit,
100 „ Wasser,
1 „ Edinol.

Ein Zusatz zum Entwickler gleich dem vierten Teil seines Volumens von der genannten Lösung ergab bei 50facher Überbelichtung wohl brauchbare Negative. Seine Versuche illustriert der Verfasser durch Bilder, von denen teils die Platten, teils die Bromsilberkopien selbst überexponiert und mit Acetonsulfitzusatz hervorgerufen sind. Über das 50fache der normalen Belichtung geht er nicht hinaus, zitiert jedoch die Arbeiten Prechts, der 20000fache Überbelichtung ausgleichen konnte und erwähnt ebenso die solarisationshemmenden Eigenschaften des Acetonsulfits. Durch alle Versuche kommt Verfasser zu einem für Acetonsulfit günstigen Urteil. Stenger.

Photographische Optik.

J. Hartmann. Über ein neues Kameraobjektiv für Spektrographen. (Zeitschr. f. Instrumentenk. XXIV. 9, [257—263.] 1904.)

Wenn es sich um die Aufnahme lichtschwacher Spektra handelt, die eine sehr lange Belichtung erfordern, wie dies bei den astrophysikalischen Arbeiten meistens der Fall ist, war es von Bedeutung, für Prismenspektrographen einen speziell geeigneten Kameraobjektivtypus zu besitzen, der folgende Bedingungen zu erfüllen hat: Abbildung des von einem gegebenen Prismensatz erzeugten Spektrums in einer Ebene; sehr vollkommene Beseitigung der sphärischen Aberration für die ganze Ausdehnung des Spektrums und Herstellung aus möglichst wenigen, dünnen und unverkitteten Linsen eines sehr lichtdurchlässigen Glases.

Wie bekannt, bildet eine einfache Linse, die aus derselben Substanz wie das Prisma hergestellt ist, das Spektrum nahe in einer Ebene ab, die bei einem Prismenwinkel von 60° der Richtung des einfallenden Lichtbüschels parallel liegt. Mit der einfachen Linse gelingt es aber nicht, das Bildfeld für den durch mehrere Prismen erzeugten starken Dispersionswinkel zu ebenen, was erst mit einer Kombination von zwei Linsen desselben Glases mit zwischenliegender Luftlinse möglich ist. Bei dem ersten Exemplar dieses neuen Typus in Verbindung mit dem Kollimator und den drei Prismen eines Spektrographen wird das ganze Spektrum von 13 cm Länge in einem Dispersionswinkel von 14° völlig scharf in einer Ebene abgebildet. Zur scharfen Bestimmung der Lage der Bildfläche des Spektrographen wurde das Verfahren der Einstellung auf scharfes Bild und das der extrafokalen Aufnahmen angewandt. Das erste Verfahren, um eine Anzahl von Punkten der Bildfläche zu finden, besteht darin, bei verschiedenen Ablesungen an der Millimeterteilung des

Kameraauszuges und Neigungen der Platte gegen diejenige Lage, in der sie senkrecht auf der Richtung der Bewegung des Auszuges steht, Aufnahmen eines linienreichen Spektrums zu machen und auf jeder Platte den Abstand der Mitte der scharf abgebildeten Strecke von der Drehachse zu messen. Bei diesem Verfahren ergeben sich für die Ablesung an der Millimeterteilung des Kameraauszuges, bei derjenigen Plattenstellung, welche sich am engsten an die Bildfläche anschmiegt, die maximalen Abweichungen der Bildpunkte von $\pm$ 0,57 mm. Das zweite Verfahren zur Bestimmung von Punkten der Bildfläche besteht darin, daß man vor das Kollimatorobjektiv eine Blende setzt, die nur zwei dem Spalte parallele, etwa 4 mm breite spaltförmige Öffnungen hat, und innerhalb und außerhalb des Fokus je eine Aufnahme macht. Bei diesem Verfahren ergab sich, daß keiner der beobachteten Bildpunkte um mehr als $\pm$ 0,1 mm von der Plattenebene entfernt liegt. Die Methode der Einstellung auf die Schärfe ist weniger genau, sie erlaubt aber die Bestimmung des Fokus für die ganze Ausdehnung des Spektrums und bei Gitterspektrographen kann nur diese Methode angewendet werden. Die Methode der extrafokalen Messungen ist genauer, sie setzt aber voraus, daß der Apparat frei von Aberration ist. Aus den Zonenfehlerbestimmungen mit Licht von der Wellenlänge $\lambda = 435$ ergab sich bis $r = 17$ mm die Strahlenvereinigung sehr gut. F. Biske.

G. J. Burch. Einige Anwendungen von zylindrischen Linsensystemen, sowie die Umdrehung von Bildern. (Proc. Roy. Soc. Bd. LXXIII. Nr. 493. S. 281.)

Die Anordnung von Stokes besteht bekanntlich aus zwei gleichartigen zylindrischen Linsen, die mit den Krümmungsachsen rechtwinklig in Berührung gesetzt sind. Diese Einrichtung gleicht also einer sphärischen Linse, wenn die Achsen nicht rechtwinklig sind, gleicht aber einer zylindrischen und einer sphärischen Linse gleichzeitig, wobei das sphärische Element verschwindet, wenn die Achsen gleichlaufend werden.

Wenn die Linsen in Berührung sind, gilt die gewöhnliche Photometerregel $\frac{1}{u} + \frac{1}{v} = \frac{1}{f}$.

Andererseits aber gibt es nur ein Paar von konjugierten Punkten, bei welchen ein wirklicher Gegenstand (Objekt) ein wirkliches Bild gibt; denn sei l die Weite zwischen Bild und Schirm und wird eine Konvexlinse, Brennweite $f < \frac{1}{4} l$, die Achse entlang bewegt, so kann es zwei und nur zwei Stellungen der Linsen geben, bei welchen sie Bilder auf den Schirm entwirft, der eine bei einer Weite u vom Gegenstand, v vom Schirm, und der andere umgekehrt, wobei $u + v = l$, $u - v = a$ und

$$\frac{l^2 - a^2}{4\,l} = f.$$

Wenn eine zylindrische Linse mit der Achse vertikal zu einer Weite u von dem Gegenstand aufgesetzt ist und eine andere, gleichstarke Linse, die Achse horizontal zu v vom Schirm, so erhalten wir

ein Bild, welches vertikal $\frac{v}{u}$ mal, und horizontal $\frac{u}{v}$ mal vergrößert ist. Diese Einrichtung kann zur photographischen Vergleichung von Kurven, die in verschiedenen Maßstäben aufgetragen sind oder zur Veränderung der Ordinaten von Kurven dienen. Da jede Linse an und für sich eingestellt werden muß, und da kein Bild entworfen wird, bis die beiden sowohl in der Weite wie in den Achsenrichtungen richtig angeordnet sind, so ist es ziemlich schwer, den Tonus zu behalten. Folgendes Verfahren wird angegeben. Man trägt auf eine Glasplatte zwei Linien auf, die eine vertikal, die andere horizontal; dieses System wird als Gegenstand angewendet; jede Linie stellt man besonders ein, und alsdann werden die Bestandteile umgedreht, bis daß der Achsenfokus richtig ist. S. E. Sheppard.

Neue Bücher.

C. E. Bergling. Stereoskopie für Amateur-Photographen. 2. Aufl. 8°. 58 S. M. 1,20.

W. Scheffer. Anleitung zur Stereoskopie. 99 S. M. 2,50. (Phot. Bibl. 3 u. 21. Berlin. G. Schmidt. 1904.)

Bergling geht, scheinbar in Anlehnung an Stolzes ausgezeichnetes Buch, von den geometrischen Daten der Stereoskopie aus. Er kommt daher zur Forderung des dem Augenabstand gleichen Objektivabstandes von im Mittel 65 mm. Nur ist dann das (auch von Stolze geforderte) Bildformat von 12 : 16 cm ein Unding, da unsere heutigen Objektive doch recht kleine Brennweiten zulassen und eher viel zu große Winkel ausgenützt werden. Bei Films steht entweder durch einen kleinen Kunstgriff oder durch ein neu eingeführtes Format eine wahrhaft ideale Bildgröße für Stereos zur Verfügung. Wo jeder Millimeter Platte das Gewicht des Apparats vergrößert und ihn unhandlicher macht, sollte man schon auf kleinste Formate mehr achten; und niemand wird ernstlich behaupten wollen, daß die neueren Films für die gewöhnlichen Zwecke nicht vollkommen ausreichten. Physiologischer als Bergling ist Scheffer. Daher bin ich mit ihm weniger einverstanden, als mit Bergling, an dem ich nur das Plattenformat auszustellen habe. Physiker und Physiologen werden sich vorerst schwerlich über die Herstellung der Stereos einigen können, da die Physiker mehr auf die geometrischen Bedingungen und damit auf ein richtiges, möglichst naturähnliches Bild Wert legen, während die Physiologen immer die Tiefenwahrnehmung betonen, die durch vergrößerten Objektivabstand erzielt wird, und dabei unbedenklich die Modellwirkung des Bildes mit in Kauf nehmen. Sie haben dabei an Helmholtz, der die telestereoskopische Wirkung beinahe ebenso forderte, wie es kürzlich in dieser Zeitschrift geschehen ist, einen gewichtigen Eideshelfer. Die Wahrheit liegt wohl jenseits von Gut und Böse beider Parteien. Eine Maschine, ein Haus, eine Straße, die uns mit vergrößertem Objektivabstand demonstriert werden, machen in ihrer Spielschachtelwirkung einen unangenehmen Eindruck; aber die Struktur des Gebirges kommt telestereoskopisch sehr schön zur Geltung, wenn allerdings auch nur als Modell. Nun sind aber nahe Objekte die

Blue linen. Red label

II. Band. Ausgegeben im März 1904. **Heft 1.**

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie

Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

E. Englisch,
Privatdozent an der Techn. Hochschule zu Stuttgart

und

K. Schaum,
Privatdozent an der Universität zu Marburg a. L.

Mit einer Tafel.

II



1904

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Roßplatz 17

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Absorption und Emission des Lichtes. Spektralanalyse.

Photochemie, Theorie photographischer Prozesse.

Entladungen, elektrische Wellen. Elektronen.

Photographische Optik.

Physiologische Optik.

Technisches Repertorium.

Kleine Mitteilungen.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Privatdozent Dr. E. Englisch, Stuttgart,** Albertstraße 5.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Arbeiten um Zusendung von Sonderabdrücken, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

weitaus überwiegende Zahl aller Stereoaufnahmen, daher ist der vergrößerte Objektivabstand unbedingt für alle diese zu verwerfen, in manchen Fällen sogar ein kleinerer zu wünschen. Wenn also Scheffer 80 mm Objektivabstand fordert, so müssen wir dem widersprechen und können nicht einsehen, warum nun dem alten Zopf des Objektivabstands von 85 oder 90 mm stückweise abgeschnitten werden soll; die Verkleinerung um 5 mm bedeutet wirklich keinen Fortschritt. Noch weniger ist es aber zu verstehen, warum nun diesen 80 mm Objektivabstand mit vernünftigerweise 80 mm breiten Bildern ein Plattenformat von 10 : 15 cm entsprechen soll. Dieses Format ist bereits von Dr. L. in Amateurblättern vorgeschlagen worden, aber wenigstens für normalen Objektivabstand. Abgesehen davon, daß es zu groß und nirgends käuflich ist, beschränkt es bei Scheffers Anordnung die Bildbreite gerade auf der äußeren, für stereoskopische Wirkung besonders wertvollen Seite in unzulässiger Weise. Scheffer sagt freilich, das Bild dürfe nicht breiter sein als der Objektivabstand; ein Blick in Stolze oder auf die vorzüglichen Stereos, die Braun in Dornach fertigt, hätten ihn belehren müssen, daß ein breiteres Bild den Eindruck der Umrahmung hervorbringt. Kein anderer Apparat beschränkt daher die Bildbreite nach außen. Darüber läßt sich nicht streiten; ob die Modellwirkung, wie der Verfasser meint, angenehmer ist, als eine möglichst naturähnliche Darstellung, darüber wird allerdings eine Einigung nicht zu erzielen sein. Im Anhang des Schefferschen Buches ist eine Anzahl mathematischer Formeln angegeben, aus denen der Verfasser auf S. 99 selbst schließt, daß die Wirkung des vergrößerten Objektivabstandes nicht kompensiert werden könne.

E. Englisch.

Preislisten, geschäftliche Mitteilungen usw.

Franz Schmidt und **Haensch, Berlin.** Katalog über Photometrische Apparate mit Abbildungen, 36 S.; enthält eine Einleitung über die photometrischen Definitionen und Grundgesetze. Neuer einfacher Projektionsapparat für den physikalischen und chemischen Unterricht in Schulen. Neuer einfacher und epidiaskopischer und episkopischer Vorsatz zur Projektion von liegenden durchsichtigen und undurchsichtigen Objekten. (Prospekte.) — Illustrierter Katalog über die in St. Louis ausgestellten Apparate (englisch). 20 S.

Ruhmers Physikalisches Laboratorium, **Berlin.** Preisverzeichnis über Selenzellen und Apparate. Mit Abbildungen. 16 S.

Spindler und **Hoyer, Göttingen.** Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Luft nach H. Gerdien; Anemometer nach H. Gerdien und H. Schering; Vertikalanemometer nach Wiechert und Gerdien. — Mikrowage nach W. Nernst. (Prospekte.)

Otto Himmler, Berlin. Illustriertes Preisverzeichnis über Mikroskope. 32 S.

G. Rodenstock, optische Anstalt, **München.** Preisverzeichnis über Objektive und Apparate. Mit Abbildungen und Reproduktionen, 36 S. Enthält die Beschreibung des neuen Anastigmaten „Imagonal“.

Leppin und **Masche.** Illustrierter Katalog über die in St. Louis ausgestellten Instrumente. Teil I: Physikalische Apparate für Volksschulen (auf Veranlassung des Kgl. Preuß. Kultusministeriums ausgestellt). Teil II: Wissenschaftliche Instrumente. Die Firma erhielt in St. Louis den „Grand Prix", sowie in Athen (woselbst sie auf Veranlassung des Griechischen Generalkonsulates ausgestellt hatte) die goldene Medaille.

Ed. Liesegang, Düsseldorf. Um die Projektionsabende der Vereine wissenschaftlicher zu gestalten, sollen mehrere Serien wissenschaftlicher Projektionsbilder angefertigt werden, die leihweise für 10 Mk. für den Abend überlassen werden. Die erste Serie enthält 56 Bilder von Prof. Wolf-Heidelberg, der mit unübertrefflicher Meisterschaft den Text dazu geschrieben hat. Er führt uns von der Sternwarte hinaus bis zu den Wüsten des Himmels.

Redaktionelle Mitteilung.

Wegen erneuter Erkrankung meines Freundes und Kollegen, des Herrn Privatdozenten Dr. E. Englisch in Stuttgart, werde ich vom III. Bande an die gesamte Redaktionsarbeit für die *„Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie"* besorgen; ich bitte unsere werten Herren Mitarbeiter, Referenten und Leser alle Zusendungen an meine Adresse: Marburg a. L., Frankfurterstraße 22, gehen zu lassen.

Wenn mein verehrter Freund Englisch auch jetzt durch gesundheitliche Rücksichten gezwungen ist, die Herausgebertätigkeit einzustellen, so weiß ich doch, daß sein Interesse an unserem Unternehmen unvermindert fortbesteht, und daß ich mich seines erfahrenen Rates jederzeit erfreuen darf. Ich übernehme die Redaktion, indem ich meinem lieben Kollegen, der durch die Gründung des „Archivs für wissenschaftliche Photographie" das erste Heim für eine streng wissenschaftliche Richtung photographischer Arbeit geschaffen hat und somit auch der eigentliche Begründer dieser Zeitschrift gewesen ist, meinen und des Herrn Verlegers aufrichtigsten Dank für seine aufopfernde, selbst während seiner Krankheit unermüdliche redaktionelle Tätigkeit ausspreche.

Karl Schaum.

Berichtigung.

In der Abhandlung von E. Englisch, Heft 11, S. 383, Reihe 7 v. o. ist zu lesen: hellster statt hellroter.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. E. Englisch in Stuttgart.





